

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masami TOMITA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONE FOR DEVELOPING LATENT ELECTROSTATIC IMAGE, CONTAINER HAVING THE SAME, DEVELOPER USING THE SAME, PROCESS FOR DEVELOPING USING THE SAME, IMAGE-FORMING PROCESS USING THE SAME, IMAGE-FORMING APPARATUS USING THE SAME, AND IMAGE-FORMING PROCESS CARTRIDGE USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-190465	June 28, 2002
Japan	2002-269845	September 17, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

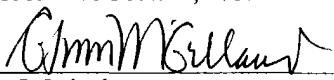
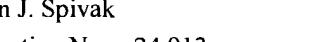
(B) Application Serial No.(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Marvin J. Spivak
Registration No. 24913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 6月28日

出願番号

Application Number: 特願2002-190465

[ST.10/C]:

[JP2002-190465]

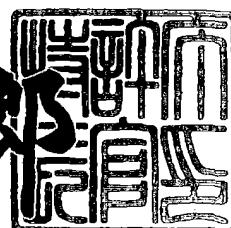
出願人

Applicant(s): 株式会社リコー

2003年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3018901

【書類名】 特許願

【整理番号】 0203658

【提出日】 平成14年 6月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 15

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 富田 正実

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県新城市川路字藤波13

【氏名】 滝川 唯雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナーバインダー樹脂として変性されたポリエステル樹脂(i)を含むトナーであって、体積平均粒径(D_v)が3~7 μm 、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)の比(D_v/D_n)が1.01~1.25であり、0.6~2.0 μm の粒径の粒子の含有率が15個数%以下であり、平均円形度が0.94~0.99の母体トナーに、外添加剤が母体トナー100重量部に対して0.3~5.0重量部の比率で添加混合されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記トナーの形状係数SF-1が、105~140であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 前記変性ポリエステル樹脂(i)が、ウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 前記外添加剤が、疎水化処理されたシリカであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解/又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、変性されたポリエステル樹脂(i)を生成させて得られる請求項1~4のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル樹脂(i)と共に、変性されていないポリエステル樹脂(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比[(i)/(ii)]が5/95~80/20であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 前記変性されていないポリエステル樹脂(ii)のピーク分子量が1000~20000である請求項6に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 前記変性されていないポリエステル樹脂(ii)の酸価が10~30mgKOHであることを特徴とする請求項6又は7に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 前記変性されていないポリエスチル樹脂(ii)のガラス転移点(T_g)が35~55°Cであることを特徴とする請求項6~8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 前記トナーにさらにワックスが含有されており、該ワックスがトナーの内部に微分散され、中央部よりも表面近傍に多く存在した状態であることを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 前記母体トナーの表面に帶電制御物質を固着させたことを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 請求項1~11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

【請求項13】 請求項1~11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項14】 請求項13に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項15】 請求項13に記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー、及び該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法、画像形成装置に関する。更に詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される静電荷像現像用トナー、及び該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法、画像形成装置に関する。更に直接または間接電子写真多色現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される静電荷像現像用トナー、及び該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法、画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤、及びキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂などのトナーバインダー樹脂を着色剤などと共に溶融混練し、微粉碎したものが用いられている。

【0003】

(定着性の問題点)

これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。

また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが充分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。

【0004】

とりわけフルカラー複写機、フルカラープリンターにおいては、その画像の光沢性および混色性が必要なことから、トナーはより低溶融粘度であることが必要であり、シャープメント性のポリエステル系のトナーバインダー樹脂が用いられている。このようなトナーではホットオフセットの発生がおこりやすいことから、従来からフルカラー用の機器では、熱ロールにシリコーンオイルなどを塗布することが行われている。しかしながら、熱ロールにシリコーンオイルを塗布する方法は、オイルタンク、オイル塗布装置が必要であり装置が複雑、大型となる。

また、熱ロールの劣化をも引き起こし、一定期間毎のメンテナンスを必要とする。さらに、コピー用紙、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用フィルム等にオイルが付着することが不可避であり、とりわけOHPにおいては付着オイルによる色調の悪化の問題がある。

【0005】

(粒径、形状の問題点)

高品位、高画質の画像を得るためにトナーの粒子径を小さくすることにより改良が図られているが、通常の混練、粉碎法による製造方法ではその粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帶電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。またその形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

【0006】

さらにフルカラー画像を作成するために多色トナーより形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、粉碎トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

【0007】

従って、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけの無い高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーも無くなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

【0008】

上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステル樹脂をトナーバインダー樹脂として用いたもの（特開昭57-109825号公報）、②ウレタン変性したポリエステル樹脂をトナーバインダー樹脂として用いたもの（特公平7-101318号公報）などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル樹脂微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平7-56390号公報）が提案されている。

【0009】

さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、④着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平9-43909号公報）、⑤ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平9-34167号公報）が提案されている。

さらに⑥特開平11-133666号公報には、ウレア結合で変性されたポリエステル樹脂を用いた略球形のトナーが開示されている。

【0010】

しかし、①～③に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。また、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。また④および⑤に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、④に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。さらに⑥に開示されているトナーは、低温定着性ではより優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。

【0011】

また⑥に開示されているトナーはウレア結合によって伸長されたポリエステル樹脂を用いることによってトナーの粘弾性を適宜調節でき、フルカラートナーとしての適正な光沢性と離型性を両立することができる点で優れていた。特に定着ローラーが使用中に電荷を帯び、転写媒体上の未定着画像上のトナーが静電的に散ったり、定着ローラーに付着してしまう、いわゆる静電オフセットは、ウレア結合成分の正帯電性とポリエステル樹脂自身の弱負帯電性の中和により緩和することができた。しかし以上のような利点はあるものの、実際に使用する際には、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帶電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生しやすくなり、いわゆるトナーとしての寿命が短いといった課題が残されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、現像、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、長期の使用においても良好で安定した現像性及び高画質の画像を形成できる静電荷像現像用トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつトナーとして寿命の長い静電荷像現像用トナーを提供することを目的とする。

また、本発明は、該トナーを充填したトナー容器、該トナーを含有する現像剤、及び現像剤を用いる画像形成方法、該現像剤を装填した画像形成装置を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意検討を行なった結果、特定の粒径分布、特定の円形度を有し、外添加剤を特定割合で添加混合することにより、上記

目的を達成し得ることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

即ち、本発明によれば、

(1) トナーバインダー樹脂として変性されたポリエステル樹脂(i)を含むトナーであって、体積平均粒径(D_v)が3~7μm、体積平均粒径(D_v)と個数平均粒径(D_n)の比(D_v/D_n)が1.01~1.25であり、0.6~2.0μmの粒径の粒子の含有率が15個数%以下であり、平均円形度が0.94~0.99の母体トナーに、外添加剤が母体トナー100重量部に対して0.3~5.0重量部の比率で添加混合されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー、

(2) 前記トナーの形状係数S_F-1が、105~140であることを特徴とする前記(1)に記載の静電荷像現像用トナー、

(3) 前記変性ポリエステル樹脂(i)が、ウレア基を有する変性されたポリエステル樹脂であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の静電荷像現像用トナー、

(4) 前記外添加剤が、疎水化処理されたシリカであることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(5) プレポリマーを含むトナー組成物を有機溶剤に溶解/又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、変性されたポリエステル樹脂(i)を生成させて得られる前記(1)~(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(6) 前記トナーバインダー樹脂が、前記変性ポリエステル樹脂(i)と共に、変性されていないポリエステル樹脂(ii)を含有し、(i)と(ii)の重量比[(i)/(ii)]が5/95~80/20であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(7) 前記変性されていないポリエステル樹脂(ii)のピーク分子量が1000~20000である前記(6)に記載の静電荷像現像用トナー、

(8) 前記変性されていないポリエステル樹脂(ii)の酸価が10~30mg KOHであることを特徴とする前記(6)又は(7)に記載の静電荷像現像用トナー、

(9) 前記変性されていないポリエステル樹脂(ii)のガラス転移点(T_g)が35~55°Cであることを特徴とする前記(6)~(8)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(10) 前記トナーにさらにワックスが含有されており、該ワックスがトナーの内部に微分散され、中央部よりも表面近傍に多く存在した状態であることを特徴とする前記(1)~(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、

(11) 前記母体トナーの表面に帶電制御物質を固着させたことを特徴とする前記(1)~(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー、
が提供される。

【0015】

また、本発明によれば、

(12) 前記(1)~(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを充填したことを特徴とするトナー容器、

(13) 前記(1)~(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを含有することを特徴とする現像剤、

(14) 前記(13)に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法

(15) 前記(13)に記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置、

が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

本発明は、変性されたポリエステル樹脂(i)を含有するトナーにおいて、該トナーの、体積平均粒径(D_v)が3~7 μm であり、個数平均粒径(D_n)との比(D_v/D_n)が1.01~1.25、0.6~2.0 μm の粒径の粒子の含有率が15個数%以下であり、平均円形度が0.940~0.995の母体トナーに、外添加剤を母体トナー100重量部に対して0.3~5.0重量部の比率で添加混合されたトナーとすることにより、二成分現像剤においては、長期に

わたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

【0017】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帶電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。特に、 $2.0 \mu m$ 以下、具体的には $0.6 \sim 2.0 \mu m$ のいわゆる超微粉トナーが15個数%より多く存在する場合には、とくに前記キャリアの表面にトナーが融着する現象や、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着といった現象が発生しやすくなる。

【0018】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径 (D_v) / 個数平均粒子径 (D_n) が 1.25 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

これら、 $0.6 \sim 2.0 \mu m$ の粒子の含有率と、 D_v / D_n は常に相関があるわけではなく、本発明の目的を達成するためには、両特性ともに独立した特性として本発明の範囲にする必要がある（下記表1を参照）。また、トナーの D_v / D_n と $2 \mu m$ 以下の微粉量との関係を図1に示す。図1のグラフからも明らかな

ように、トナーの D_v/D_n と微粉量とは全く独立した特性であることが分る。従来からトナーの粒径分布を示す特性に D_v/D_n が用いられてきたが、本発明において目的達成のためには微粉量も重要な特性である。

【0019】

【表1】

D_v/D_n、2 μm以下の微粉量の品質への影響

		2 μm以下の微粉含有率	
		15%個数以下	15%個数より大
D _v /D _n	1:25以下	良好	特に、キャリアや現像装置内の部材へのフィルミングが発生する。
	1:25より大	特に、地汚れ、画質が悪化する。	特に、キャリアや現像装置内の部材へのフィルミングが発生する。また、地汚れ、画質が悪化する。

【0020】

また、トナーの平均円形度は0.94～0.99であることが現像性、転写性の面から好ましく、0.94よりも小さい場合には、感光体から転写紙などへのトナーの転写効率が低下する場合があり、0.99よりも大きい場合には、転写されずに感光体に残留するトナーのクリーニング性が悪化する場合がある。同様に、トナーの形状係数S_F-1は105～140であることが特に好ましく、140よりも大きい場合には、感光体から転写紙などへのトナーの転写効率が低下する場合があり、105よりも小さい場合には、転写されずに感光体に残留するトナーのクリーニング性が悪化する場合がある。

ここでトナーの形状係数S_F-1とは、トナー粒子の丸さの度合いを示し、下記式により算出して得られる値である。

$$S_F-1 = \{ (M \times L \times N \times G)^2 / \text{AREA} \} \times (\pi / 4) \times 100$$

(式中、M × L × N × Gは粒子の絶対最大長、AREAは粒子の投影面積を表す。)

【0021】

(外添加剤)

また、外添加剤を母体トナー100重量部に対して0.3～5.0重量部の比率で添加混合されていることが現像性、転写性の面から重要であり、0.3重量

部よりも少ない場合には、トナーの流動性が不十分で感光体から転写紙などへのトナーの転写効率が低下する場合があり、一方5.0重量部よりも多く添加した場合には外添加剤がトナー表面に十分に付着されずに遊離した状態で存在することにより、外添加剤が単独で感光体表面に付着して汚染したり、感光体表面を削ってしまうなどにより、画像白ヌケや、地汚れなどの副作用が発生する場合がある。

【0022】

外添加剤としては流動性や帶電性を向上させる目的で、無機微粒子を好ましく用いることができる。

この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu\sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミナ、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0023】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帶電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0024】

本発明における外添加剤としては、シリカ、酸化チタン、アルミナ等が好ましく、特に疎水化処理されたシリカが好ましい。

【0025】

[変性ポリエステル樹脂(i)]

本発明における変性ポリエステル樹脂(i)とは、ポリエステル樹脂中に酸、アルコールのモノマーユニットに含まれる官能基とエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した構造を有するものである。

【0026】

例えば、ポリエステル末端をエステル結合以外のもので反応させたもの、具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し、活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したり伸長反応させたものも含まれる。

さらに活性水素基が複数存在する化合物であればポリエステル末端同士を結合させたものも含まれる(ウレア変性ポリエステル、ウレタン変性ポリエステルなど)。

また、ポリエステル主鎖中に二重結合などの反応性基を導入し、そこからラジカル重合を起こして側鎖に炭素-炭素結合のグラフト成分を導入したり二重結合同士を橋かけしたものも含まれる(スチレン変性、アクリル変性ポリエステルなど)。

また、ポリエステルの主鎖中に構成の異なる樹脂成分を共重合させたり末端のカルボキシル基や水酸基と反応させたもの、例えば末端がカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、メルカプト基によって変性されたシリコーン樹脂と共に重合させたものも含まれる(シリコーン変性ポリエステルなど)。

以下具体的に説明する。

【0027】

[ポリスチレン変性ポリエステル樹脂(i)の合成例]

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724重量部、イソフタル酸200重量部およびフ

マール酸70重量部、ジブチルチノキサイド2重量部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15mmHgの減圧で5時間反応した後、160℃まで冷却して、これに32重量部の無水フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にスチレン200重量部、過酸化ベンゾイル1重量部、ジメチルアニリン0.5重量部を加えて2時間反応を行い、酢酸エチルを蒸留除去し、重量平均分子量92000のポリスチレングラフト変性ポリエステル樹脂(i)を得た。

【0028】

[ウレア変性ポリエステル樹脂(i)]

ウレア変性されたポリエステル(i)としては、例えばイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0029】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。

ジオール(1-1)としては、アルキレンゲリコール(エチレンゲリコール、1,2-プロピレンゲリコール、1,3-プロピレンゲリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)；アルキレンエーテルゲリコール(ジエチレンゲリコール、トリエチレンゲリコール、ジプロピレンゲリコール、ポリエチレンゲリコール、ポリプロピレンゲリコール、ポリテトラメチレンエーテルゲリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオ

キサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。

【0030】

3価以上のポリオール（1-2）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0031】

ポリカルボン酸（2）としては、ジカルボン酸（2-1）および3価以上のポリカルボン酸（2-2）が挙げられ、（2-1）単独、および（2-1）と少量の（2-2）の混合物が好ましい。

ジカルボン酸（2-1）としては、アルキレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマール酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。

【0032】

3価以上のポリカルボン酸（2-2）としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。

なお、ポリカルボン酸（2）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

【0033】

ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基 $[\text{OH}]$ とカルボキシル基 $[\text{COOH}]$ の当量比 $[\text{OH}] / [\text{COOH}]$ として、通常 $2 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $1.5 / 1 \sim 1 / 1$ 、さらに好ましくは $1.3 / 1 \sim 1.02 / 1$ である。

【0034】

ポリイソシアネート（3）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0035】

ポリイソシアネート（3）の比率は、イソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 $[\text{OH}]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ として、通常 $5 / 1 \sim 1 / 1$ 、好ましくは $4 / 1 \sim 1.2 / 1$ 、さらに好ましくは $2.5 / 1 \sim 1.5 / 1$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ が5を超えると低温定着性が悪化する。 $[\text{NCO}]$ のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0036】

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のポリイソシアネート（3）構成成分の含有量は、通常 $0.5 \sim 40$ 重量%、好ましくは $1 \sim 30$ 重量%、さらに好ましくは $2 \sim 20$ 重量%である。 0.5 重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、 40 重量%を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子当たりに含有するイ

ソシアネット基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。1分子当たり1個未満では、変性ポリエステル樹脂(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0037】

アミン類(B)としては、ジアミン(B1)、3価以上のポリアミン(B2)、アミノアルコール(B3)、アミノメルカプタン(B4)、アミノ酸(B5)、および(B1)~(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)などが挙げられる。

ジアミン(B1)としては、芳香族ジアミン(フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'ジアミノジフェニルメタンなど)；脂環式ジアミン(4,4'-ジアミノ-3,3'ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど)；および脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)などが挙げられる。

【0038】

3価以上のポリアミン(B2)としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

アミノアルコール(B3)としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアミンなどが挙げられる。

アミノメルカプタン(B4)としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

アミノ酸(B5)としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

(B1)~(B5)のアミノ基をブロックしたもの(B6)としては、前記(B1)~(B5)のアミン類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類(B)のうち好ましいものは、(B1)および(B1)と少量の(B2)の混合物である。

【0039】

さらに、必要により伸長停止剤を用いて変性ポリエステル樹脂(i)の分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0040】

アミン類(B)の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類(B)中のアミノ基[NH_x]の当量比[NCO]/[NH_x]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NH_x]が2を超えた場合1/2未満では、ウレア変性ポリエステル樹脂(i)の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、変性されたポリエステル樹脂(i)中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常100/0~10/90であり、好ましくは80/20~20/80、さらに好ましくは、60/40~30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0041】

本発明の変性ポリエステル樹脂(i)は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。変性ポリエステル樹脂(i)の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万~1000万、さらに好ましくは3万~100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。変性ポリエステル樹脂(i)の数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル樹脂(ii)を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。変性ポリエステル樹脂(i)単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000~10000、さらに好ましくは2000~8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0042】

【変性されていないポリエステル樹脂(ii)】

本発明においては、前記変性されたポリエステル樹脂（i）単独使用だけでなく、この（i）と共に、変性されていないポリエステル樹脂（ii）をトナーバイオニア樹脂成分として含有させることもできる。（ii）を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。（ii）としては、前記（i）のポリエステル成分と同様なポリオール（1）とポリカルボン酸（2）との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも（i）と同様である。また、（i）と（ii）は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、（i）のポリエステル成分と（ii）のポリエステル成分とは類似の組成が好ましい。（ii）を含有させる場合の（i）と（ii）の重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。（i）の重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0043】

変成されていないポリエステル樹脂（ii）のピーク分子量は、通常1000~20000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。（ii）の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。（ii）の酸価は好ましくは10~30である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらに定着性が良好になる傾向がある。但し、酸価が30を超えると特に高温高湿環境下で使用の場合には、トナーの帶電量が低下し、画像上での地汚れなどの問題が発生する場合がある。

【0044】

本発明において、変成されていないポリエステル樹脂（ii）のガラス転移点（T_g）は通常35~55℃、好ましくは40~55℃である。35未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、55℃を超えると低温定着性が不十分となる。変性ポ

リエステル樹脂（i）の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のボリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0045】

本発明において、トナーバインダー樹脂の貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて 10000 dyne/cm^2 となる温度（TG'）が、通常10°C以上、好ましくは110～200°Cである。100°C未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダー樹脂の粘性としては、測定周波数20Hzにおいて1000ポイズとなる温度（T η ）が、通常180°C以下、好ましくは90～160°Cである。180°Cを超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、TG'はT η より高いことが好ましい。言い換えるとTG'とT η の差（TG' - T η ）は0°C以上が好ましい。さらに好ましくは10°C以上であり、特に好ましくは20°C以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、T η とT g の差は0～100°Cが好ましい。さらに好ましくは10～90°Cであり、特に好ましくは20～80°Cである。

【0046】

(着色剤)

本発明のトナーの着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（G R、A、R N、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、G R）、パーマネントイエロー（N C G）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローB G L、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4 R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンB S

、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0047】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、或いは変性されていないポリエステル樹脂の他に、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナ

フタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレンーアクリロニトリル-インデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0048】

該マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得ることができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いることができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウエットケーキをそのまま用いることができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0049】

(離型剤)

また、本発明のトナーは、トナーバインダー樹脂、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明者らが検討の結果、トナー中のワックス存在状態が定着時におけるトナーの離型性に大きく影響することが明らかになり、ワックスがトナー中で微分散し、かつトナーの内部にあって表面近傍に多く存在す

ることで、良好な定着離型性が得られることが明らかになった。特に、ワックスは長径で $1 \mu\text{m}$ 以下に分散されている状態が好ましい。ただし、離型剤がトナー表面に多く露出した状態では、現像装置内部での長期攪拌により、ワックスがトナー表面から外れやすくなることによるキャリア表面への付着や、現像装置内の部材表面に付着し、現像剤の帶電量を低下させる場合があるため好ましくない。なお、これら離型剤の分散は、透過型電子顕微鏡を用いて得られた拡大写真から判断する。

【0050】

ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトルテトラベヘネート、ペンタエリスリトルジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

【0051】

本発明で用いるワックスの融点は、通常 $40 \sim 160^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $50 \sim 120^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $60 \sim 90^\circ\text{C}$ である。融点が 40°C 未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、 160°C を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より 20°C 高い温度での測定値として、 $5 \sim 1000 \text{ c p s}$ が好ましく、さらに好ましくは $10 \sim 100 \text{ c p s}$ である。 1000 c p s を超えるワックスは、耐ホッ

トオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

[0052]

(帶電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御物質を含有してもよい。特に帯電制御物質を、トナーの表面に固着させることで、高い帯電量を付与することが可能となる。すなわち、トナーの表面に固着させることで、トナー表面での存在量や存在状態が安定し、帯電量を安定化することができる。特に本発明の構成からなるトナーにおいては帯電量の安定性が高まる。

[0 0 5 3]

帶電制御物質としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タンゲステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩、及びサリチル酸誘導体の金属塩等である。

具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーピーR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

[0 0 5 4]

本発明において帶電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帶電性が大きすぎ、主帶電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0055】

これらの帶電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに溶融混練するともできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0056】

また感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためにクリーニング性向上剤を含有させてもよく、該クリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造されたポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01～1μmのものが好ましい。

【0057】

(製造方法)

本発明の乾式トナーの製法を例示する。

トナーバインダー樹脂は以下の方法などで製造することができる。

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチノキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに該プレポリマー(A)にアミン類(B)を0～140℃にて反応させ、変性されたポリエステル樹脂(i)を得る。(3)を反応させる際および(A)と(B)を反

応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（3）に対して不活性なものが挙げられる。

ウレア結合で変性されていないポリエステル樹脂（ii）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で（ii）を製造し、これを前記（i）の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0058】

乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

【0059】

（溶融混練粉碎法）

変性ポリエステル樹脂（i）を含むトナーバインダー樹脂、帶電制御剤および顔料などのトナー成分を機械的に混合する。この混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。

この溶融混練は、トナーバインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、トナーバインダー樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

【0060】

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。

【0061】

この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が5~20 μm のトナーを製造する。

また、トナーを調製する際には、トナーの流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造されたトナーにさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合する。外添加剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添加剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添加剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0062】

得られたトナーを球形化するにはトナーバインダー樹脂、着色剤からなるトナー材料を溶融混練後、微粉碎したものをハイブリタイザー、メカノフェュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法や、いわゆるスプレードライ法と呼ばれるトナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。また、水系媒体中で加熱することにより球形化する方法などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0063】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0064】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）か

らなる分散体を、(B)と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造した変性ポリエステル樹脂(i)を用いても良い。水系媒体中で変性ポリエステル樹脂(i)やプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中に変性ポリエステル樹脂(i)やプレポリマー(A)からなるトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー(A)と他のトナー組成物(以下トナー原料と呼ぶ)である着色剤、着色剤マスター、離型剤、荷電制御剤、変性されていないポリエステル樹脂(ii)などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0065】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1000~30000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150°C(加圧下)、好ましくは40~98°Cである。高温なほうが、変性ポリエステル樹脂(i)やプレポリマー(A)からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0066】

変性ポリエステル樹脂(i)やプレポリマー(A)を含むトナー組成物100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的

でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0067】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0068】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル（C6~C11）オキシ]-1-アルキル（C3~C4）スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル（C6~C8）-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11~C20）カルボン酸及びその金属塩、パフルオロアルキルカルボン酸（C7~C13）及びその金属塩、パフルオロアルキル（C4~C12）スルホン酸及びその金属塩、パフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-（2ヒドロキシエチル）パフルオロオクタノスルホンアミド、パフルオロアルキル（C6~C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パフルオロアルキル（C6~C10）-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパフルオロアルキル（C6~C16）エチ

ルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0069】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F150（ネオス社製）などが挙げられる。

【0070】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは三級アミン酸、パーフルオロアルキル（C6-C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121（旭硝子社製）、フロラードFC-135（住友3M社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップEF-132（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-300（ネオス社製）などが挙げられる。

【0071】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いることが出来る。

【0072】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、スマール酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系单量体、例えばアクリル酸 β -

ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0073】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物質を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩等を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩等を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0074】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとする

こともできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帶電面から好ましい。

【0075】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、変性ポリエステル樹脂（i）やプレポリマー（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100°C未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

プレポリマー（A）100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部、さらに好ましくは25～70重量部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0076】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150°C、好ましくは40～98°Cである。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチルラウレート、ジオクチルチルラウレートなどが挙げられる。

【0077】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完

全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した气体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライヤー、ベルトドライヤー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0078】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。

【0079】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帶電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼイションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0080】

(現像剤)

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して

用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。

磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

【0081】

また、キャリアは樹脂等で被覆してもよく、該被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレン-アクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル单量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化单量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。

【0082】

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が1 μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0083】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー、或いは非磁性トナーとしても用いることができる。

【0084】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、部は重量部を示す。

【0085】

実施例1

(トナーバインダー樹脂の合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、イソフタル酸276部およびジブチルチノオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応させ、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応させた後、160℃まで冷却して、これに32部の無水フタル酸を加えて2時間反応させた。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー(1)を得た。次いでプレポリマー(1)267部とイソホロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量64000のウレア変性ポリエステル樹脂(1)を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で8時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応させて、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル樹脂(a)を得た。ウレア変性ポリエステル樹脂(1)200部と変性されていないポリエステル樹脂(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(1)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(1)を単離した。Tgは62℃、酸価は10であった。

【0086】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記のトナーバインダー樹脂(1)の酢酸エチル/MEK溶液240部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート(融点81℃、溶融粘度25cps)20部、カーボンブラック10部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製ス

一パタイト10) 294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。次いで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000r.p.mに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して一部溶剤を除去し、室温に戻してから同ホモミキサーで12000r.p.mで攪拌を行いトナーの形状を球形から変形させ、更に溶剤を完全に除去した。その後、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、母体トナー粒子を得た。体積平均粒径(D_v)は6.75μm、個数平均粒径(D_n)は5.57μmで、 D_v/D_n は1.21であった。次いで、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。その他詳細な条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0087】

実施例2

(トナーバインダー樹脂の合成)

実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物334部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物334部イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー(2)を得た。次いでプレポリマー(2)213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応させ、重量平均分子量79000のウレア変性ポリエステル樹脂(2)を得た。該ウレア変性ポリエステル樹脂(2)200部と変性されていないポリエステル樹脂(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(2)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(2)を単離した。ピーク分子量は5000、 T_g は62℃、酸価は10であった。

【0088】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(2)に変え、また溶解温度および分散温度を50℃に変える以外は実施例1と同様にし、本発明の母体

トナー(2)を得た。更に該母体トナー(2)100部に、帶電制御剤としてサリチル酸誘導体の亜鉛塩を1.0部を混合し、加温雰囲気中で攪拌し、トナーの表面に帶電制御剤を固着させた。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は5.54 μm 、個数平均粒径(D_n)は4.88 μm で、 D_v/D_n は1.14であった。次いで、トナー粒子100部に疎水性シリカ1.0部と疎水性酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(2)を得た。その他詳細な条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0089】

実施例3

(トナーバインダー樹脂の作成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1)を30部と変性されていないポリエステル樹脂(a)970部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(3)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(3)を単離した。ピーク分子量は5000、 T_g は62°C、酸価は10であった。

【0090】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(2)をトナーバインダー樹脂(3)に変え、また着色剤をカーボンブラック8部に変える以外は実施例2と同様に本発明のトナー(3)を得た。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は6.82 μm 、個数平均粒径(D_n)は6.11 μm で、 D_v/D_n は1.12であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0091】

実施例4

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1)を500部と変性されていないポリエステル樹脂(a)500部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(4)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(4)を単離した。ピーク分子量は500

0、 T_g は62°C、酸価は10であった。

【0092】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(4)に変え、カーボンブラック8部をトナー材料として用いる以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー(4)を得た。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は4.89μm、個数平均粒径(D_n)は4.45μmで、 D_v/D_n は1.10であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0093】

実施例5

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1)を750部と変性されていないポリエステル樹脂(a)250部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(5)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(5)を単離した。ピーク分子量は5000、 T_g は62°C、酸価は10であった。

【0094】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(5)に変える以外は実施例1と同様にし本発明のトナー(5)を得た。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は5.95μm、個数平均粒径(D_n)は5.21μmで、 D_v/D_n は1.14であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0095】

実施例6

(トナーバインダー樹脂の合成)

ウレア変性ポリエステル樹脂(1)を850部と変性されていないポリエステル樹脂(a)150部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(6)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(6)を単離した。ピーク分子量は5000

0、T_gは62℃、酸価は10であった。

【0096】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(6)に変える以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー(6)を得た。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は3.90μm、個数平均粒径(D_n)は3.38μmで、D_v/D_nは1.15であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0097】

実施例7

(トナーバインダー樹脂の合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で2時間重縮合し、次いで10~15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量800の変性されていないポリエステル樹脂(b)を得た。ウレア変性ポリエステル樹脂(1)200部と変性されていないポリエステル樹脂(b)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤200部に溶解、混合し、トナーバインダー樹脂(7)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー樹脂(7)を単離した。T_gは45℃であった。

【0098】

(トナーの作成)

トナーバインダー樹脂(1)をトナーバインダー樹脂(7)に変える以外は実施例1と同様にし、トナー樹脂(7)を得た。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は5.22μm、個数平均粒径(D_n)は4.50μmで、D_v/D_nは1.16であった。その他の詳細条件と評価結果を表2に示す。

【0099】

比較例1

(トナーバインダー樹脂の合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部およびイソフタル酸166部をジブチルチノキサイド2部を触媒として重縮合し、ピーク分子量

4,000の比較トナーバインダー樹脂(1)を得た。比較トナーバインダー樹脂(1)のT_gは57℃であった。

【0100】

(トナーの作成)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー樹脂(1)100部、酢酸エチル溶液200部、カーボンブラック10部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12000 rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。次いで実施例1と同様にトナー化し、体積平均粒径6 μmの比較トナー(1)を得た。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は7.51 μm、個数平均粒径(D_n)は6.05 μmで、D_v/D_nは1.24であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0101】

比較例2

(トナーバインダー樹脂の合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチノキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10~15m mHgの減圧で5時間反応した後、80℃まで冷却し、トルエン中にトルエンジイソシアネート14部を入れ110℃で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量98000のウレタン変性ポリエステル樹脂を得た。ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物363部、イソフタル酸166部を実施例1と同様に重縮合し、ピーク分子量3800、酸価7の変性されていないポリエステル樹脂を得た。上記ウレタン変性ポリエステル樹脂350部と変性されていないポリエステル樹脂650部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー樹脂(2)を得た。

比較トナーバインダー樹脂(2)のT_gは58℃であった。

【0102】

(トナーの作成)

比較トナーバインダー樹脂(2)100部、カーボンブラック8部を下記の方

法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉碎機微粉碎した後、気流分級機で分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子100部に疎水性シリカ1.0部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して比較トナー(2)を得た。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は6.50 μm 、個数平均粒径(D_n)は5.50 μm で、 D_v/D_n は1.18であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0103】

比較例3

(トナーバインダー樹脂の合成)

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物354部およびテレフタル酸166部をジブチルチノキサイド2部を触媒として重縮合し、ピーク分子量12,000の比較トナーバインダー樹脂(3)を得た。T_gは62°C、酸価は10であった。

【0104】

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー樹脂(3)100部、酢酸エチル200部、銅フタロシアニンブルー顔料4部を入れ、50°CにてTK式ホモミキサーで12000 rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させ、比較トナー材料溶液を得た。次いで実施例5と同様にトナー化し、比較トナー(3)を得た。母体トナーの体積平均粒径(D_v)は6.12 μm 、個数平均粒径(D_n)は4.64 μm で、 D_v/D_n は1.32であった。その他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0105】

比較例4

(トナーの作成)

実施例1で作成した母体トナーと異型化を行う工程で、一部脱溶剤後、室温に戻してから同ホモミキサーで18000 rpmで攪拌を行いトナーの形状を球形から変形させた以外は実施例1と同じ条件で比較トナー(4)を作成した。その

他の詳細条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0106】

比較例5

(トナーの作成)

実施例1で作成した母体トナー100部に対して、疎水性シリカ0.2部をヘンシェルミキサーにて混合して、それ以外はすべて実施例1と同様にトナーを作成し、比較トナー(5)を得た。その他詳細な条件と評価結果を表2及び3に示す。

【0107】

[特性測定方法]

<トナーの粒径(体積平均粒径(D_v)、個数平均粒径(D_n))>

トナーの粒径(体積平均粒径、個数平均粒径)は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデルTA-IIにて測定した。

上記測定装置を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピューター(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。

測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルфон酸塩を0.1~5ml加え、さらに測定試料を2~20mg加え、超音波分散器で約1~3分分散処理を行なう。別のビーカーに電解水溶液100~200mlを入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、懸濁液を作成する。

この懸濁液を用いて、前記コールターカウンタータイプII型によりアパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて個数を基準として2~40μmの粒子の粒度分布を測定し、2~40μmの粒子の体積分布と個数分布を算出し、体積分布から求めた重量基準の重量平均粒径(D₄:各チャンネルの中央値をチャンネルの代表値とする)を求めた。

【0108】

<円形度の計測方法>

粒子を含む懸濁液(上記トナーの粒径の測定において作成したものと同じもの

を使用)を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し解析する光学的検知帯の手法を用いた。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子株式会社製)により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固体物を除去した水100~150ml中に分散剤として界面活性剤のアルキルベンゼンゼンスフオニン酸塩を0.1~0.5ml加え、更に測定試料を0.1~0.5g程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない、分散液濃度を3000~1万個/ μ lとして前記装置によりトナーの形状を測定することにより行なった。

【0109】

〈0.6~2.0 μ mの粒子の含有率〉

上記トナーの粒径の測定において作成したものと同じ懸濁液を使用し、前記円形度の測定と同じフロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子株式会社製)を用いて、前記円形度と同一条件で計測を実施しトナーの分布を測定し、粒径が0.6~2.0 μ mの範囲の粒子の個数の割合を算出する。

【0110】

〈SF-1〉

日立製作所製FE-SEM(S-800)を用い1000倍に拡大した2 μ m以上のトナー粒子像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex III)に導入し解析を行なった。

【0111】

〔評価方法〕

〈画像濃度〉

X-Rite 938を用いて、画像部の濃度を計測した。

【0112】

〈地汚れ〉

X-Rite 938を用いて、地肌部の濃度を計測した。

【0113】

＜フィルミング＞

現像ローラーの表面でのトナーのフィルミングの発生有無を目視観察した。

○：発生なし、×：発生あり

【0114】

＜定着下限温度＞

定着ローラーとしてテフロンローラーを使用した（株）リコー製複写機 IP S I O 4 2 0 の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ620 紙をセットし複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0115】

＜ホットオフセット発生温度（HOT）＞

上記定着下限温度と同様に定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

【0116】

【表2】

トナー特性	トナーNo.	トナー粒径分布			トナー形状			トナー組成			
		体積平均粒径 D_v (μm)	個数平均粒径 D_n (μm)	D_v/D_n	0.6~2.0 μm の微粉量 (個数%)	平均円形度	SF-1	外添加剤1	組成	一次粒子径 (nm)	添加量 (重量部)
実施例1	トナー1	6.75	5.57	1.21	5.3	0.948	142	疎水性シリカ	10	0.5	—
実施例2	トナー2	5.54	4.88	1.14	7.2	0.980	115	疎水性シリカ	10	1.0	酸化チタン
実施例3	トナー3	6.82	6.11	1.12	4.9	0.966	133	疎水性シリカ	10	1.5	酸化チタン
実施例4	トナー4	4.89	4.45	1.10	10.2	0.976	125	疎水性シリカ	30	2.0	—
実施例5	トナー5	5.95	5.21	1.14	11.3	0.950	138	疎水性シリカ	30	2.5	酸化チタン
実施例6	トナー6	3.90	3.38	1.15	14.5	0.987	108	疎水性シリカ	120	5.0	疎水性シリカ
実施例7	トナー7	5.22	4.50	1.16	5.9	0.974	120	酸化チタン	10	1.0	—
比較例1	比較トナー-1	7.51	6.05	1.24	8.0	0.955	144	疎水性シリカ	10	0.5	—
比較例2	比較トナー-2	6.50	5.50	1.18	7.7	0.934	143	疎水性シリカ	10	1.0	酸化チタン
比較例3	比較トナー-3	6.12	4.64	1.32	10.3	0.960	128	疎水性シリカ	10	1.0	酸化チタン
比較例4	比較トナー-4	5.66	4.67	1.21	20.1	0.940	155	疎水性シリカ	10	0.5	—
比較例5	比較トナー-5	6.75	5.57	1.21	5.3	0.948	142	疎水性シリカ	10	0.2	—

【0117】

【表3】

評価結果

トナーNo.	画像濃度	スタート		10万枚後		地汚れ		フィルミング・ ホットオフセット 発生温度 (°C)	総合評価
		スタート	10万枚後	スタート	10万枚後	定着下限温度 (°C)			
実施例1	トナー1	1.43	1.36	0.02	0.04	○	145	240以上	○
実施例2	トナー2	1.39	1.38	0.01	0.00	○	130	240以上	○
実施例3	トナー3	1.47	1.41	0.00	0.01	○	150	240以上	○
実施例4	トナー4	1.45	1.43	0.01	0.01	○	135	240以上	○
実施例5	トナー5	1.46	1.45	0.00	0.01	○	150	240以上	○
実施例6	トナー6	1.48	1.46	0.01	0.00	○	130	240以上	○
実施例7	トナー7	1.46	1.45	0.00	0.00	○	125	240以上	○
比較例1	比較トナー1	1.44	1.40	0.04	0.58	○	195	200	×
比較例2	比較トナー2	1.35	1.31	0.02	0.15	×	165	240以上	×
比較例3	比較トナー3	1.40	1.05	0.02	0.47	×	120	210	×
比較例4	比較トナー4	1.30	1.01	0.03	0.56	×	145	240以上	×
比較例5	比較トナー5	1.33	1.25	0.03	0.25	×	145	240以上	×

【0118】

【発明の効果】

本発明の静電荷像現像用トナーは体積平均粒径 (D_v) が3~7 μm、体積平

均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) の比 (D_v/D_n) が 1.01 ~ 1.25 であり、0.6 ~ 2.0 μm の粒径の粒子の含有率が 15 個数% 以下であり、平均円形度が 0.94 ~ 0.99 の特定の粒径、粒径の分布、形状の母体トナーに、外添加剤を該母体トナー 100 重量部に対して 0.3 ~ 5.0 重量部の特定の比率で添加混合させたものであるから、現像安定性、耐フィルミング性、低温定着性に優れ、かつ耐ホットオフセット性に優れ、しかも帶電安定性にも優れており、寿命の長いトナーである。

また、本発明により、上記トナーを充填したトナー容器、該トナーを含有する現像剤、該現像剤を用いる画像形成方法、画像形成装置が提供される。

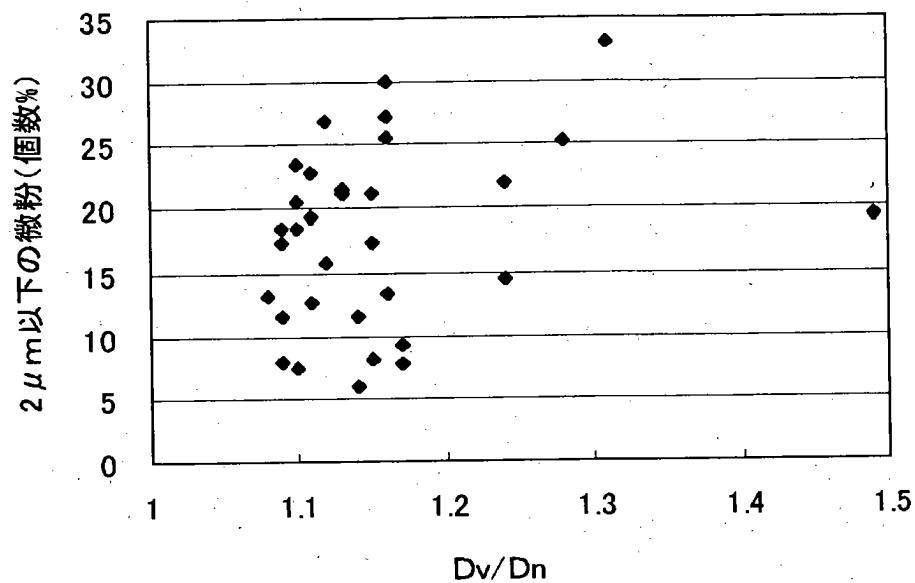
【図面の簡単な説明】

【図 1】

トナーの D_v/D_n と $2 \mu\text{m}$ 以下の微粉量との関係を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図1】

各種試作トナーの D_v/D_n と $2 \mu m$ 以下の微粉量

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像安定性、耐フィルミング性、低温定着性に優れ、かつ耐オフセット性に優れ、しかも帶電安定性にも優れた寿命の長い静電荷像現像用トナー、該トナーを充填したトナー容器、該トナーを含有する現像剤、及び該現像剤を用いる画像形成方法、画像形成装置を提供する。

【解決手段】 トナーバインダー樹脂として変性されたポリエステル樹脂を含むトナーにおいて、体積平均粒径 (D_v) が $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、体積平均粒径 (D_v) と個数平均粒径 (D_n) の比 (D_v/D_n) が $1.01 \sim 1.25$ であり、 $0.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の粒径の粒子の含有率が 15 個数% 以下であり、平均円形度が $0.94 \sim 0.99$ の母体トナーに、外添加剤が母体トナー 100 重量部に対して $0.3 \sim 5.0$ 重量部の比率で添加混合されていることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 株式会社リコー

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 9月17日

出願番号

Application Number: 特願2002-269845

[ST.10/C]:

[J P 2002-269845]

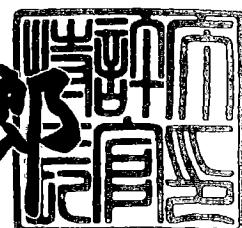
出願人

Applicant(s): 株式会社リコー

2003年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3018913

【書類名】 特許願
【整理番号】 0205345
【提出日】 平成14年 9月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G
【発明の名称】 現像方法
【請求項の数】 6
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 市川 智之
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 佐々木 文浩
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 富田 正実
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 南谷 俊樹
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 橋口 博人
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 江本 茂
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
【氏名】 八木 慎一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 霜田 直人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 近藤 麻衣子

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117044

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 現像方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像剤の磁気ブラシを形成して現像する現像方法であって、現像剤担持体が少なくとも磁気ブラシを形成するための主磁極を備え、該主磁極によって法線方向の減衰率が40%以上の磁束密度を形成し、体積平均粒径D_v及び個数平均粒径D_nの比D_v/D_nが1.05~1.25であり、かつ、平均円形度が0.930~0.990であるトナーを現像剤に用いて、現像剤担持体上に磁気ブラシを形成することを特徴とする現像方法。

【請求項2】 現像剤の磁気ブラシを形成して現像する現像方法であって、現像剤担持体が少なくとも磁気ブラシを形成するための主磁極を備え、該主磁極によって半値幅が22°以下となる磁力分布を形成し、体積平均粒径D_v及び個数平均粒径D_nの比D_v/D_nが1.05~1.25であり、かつ、平均円形度が0.930~0.990であるトナーを現像剤に用いて、現像剤担持体上に磁気ブラシを形成することを特徴とする現像方法。

【請求項3】 上記現像剤担持体が、さらに、現像剤くみ上げ磁極、現像剤搬送磁極、及び上記主磁極の磁極形成を補助する補助磁極を備える請求項1又は2に記載の現像方法。

【請求項4】 上記現像剤に用いられるトナーが、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂を含むトナー組成を有機溶媒中に溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中に分散させ、架橋剤及び/又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去して得られることを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の現像方法。

【請求項5】 上記現像剤に用いられるトナーが、少なくとも樹脂及び着色剤からなるトナー母体粒子及び外添剤から構成されており、該外添剤が、少なくとも2種類の無機微粒子を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の現像方法。

【請求項6】 上記2種類の無機微粒子が、シリカ及び酸化チタンであることを特徴とする請求項5に記載の現像方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、プリンタ、ファックス等の画像形成装置に適用する現像方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、複写機、プリンタ、ファクシミリ等の電子写真式や静電記録式の画像形成装置においては、感光体ドラムや感光体ベルト等からなる潜像担持体上に画像情報に対応した静電潜像が形成され、現像装置によって現像動作が実行され、可視像が得られるようになっている。このように現像動作を実行するにあたり、転写性、ハーフトーンの再現性、温度・温度に対する現像特性の安定性等の観点から、トナーとキャリアからなる2成分現像剤を用いた磁気ブラシ現像方法が主流になってきている。つまり、現像装置では、現像剤担持体上に2成分現像剤がブラシチェーン状に穂立ちを起こし、現像領域において、現像剤中のトナーを潜像担持体上の潜像部分に供給するのである。ここで現像領域とは、現像剤担持体上で磁気ブラシが立ち上がり潜像担持体と接触している範囲である。

【0003】

上記現像剤担持体は、通常円筒状に形成されたスリーブ（現像スリーブ）を備えると共に、当該スリーブ表面に現像剤の穂立ちを生じさせるように磁界を形成する磁石体（磁石ローラ）をスリーブ内部に備えている。その際、キャリアが磁石ローラで生じる磁力線に沿うようにスリーブ上に穂立ちと共に、この穂立ちに関わるキャリアそれぞれに帶電トナーが付着している。上記磁石ローラは、複数の磁極を備え、それぞれの磁極を形成する磁石が棒状等に形成されていて、特にスリーブ表面の現像領域部分では現像剤を立ち上げる現像主磁極を備えている。上記スリーブと磁石ローラの少なくとも一方が動くことでスリーブ表面に穂立ちを起こした現像剤が移動するようになっている。現像領域に搬送された現像剤は上記現像主磁極から発せられる磁力線に沿って穂立ちを起こし、この現像剤のチェーン穂は撓むように潜像担持体表面に接触し、接触した現像剤のチェーン

穂が潜像担持体との相対線速差に基づいて静電潜像と擦れ合いながら、トナー供給を行う。

【0004】

従来、かかる2成分現像においては、十分な画像濃度を得る現像条件と低コントラスト画像を良好に得るための現像条件は両立せず、高濃度部と低濃度部との双方を同時に改善することが困難であった。画像濃度を高くするための現像条件としては、(i) 潜像担持体と現像スリーブとの間隔である現像ギャップを狭くすること、あるいは(ii) 現像領域幅を広くすること等が挙げられる。一方、低コントラスト画像を良好に得るための現像条件としては、(i') 現像ギャップを広くすること、あるいは(ii') 現像領域幅を狭くすること等がある。つまり、双方の現像条件は相対するものであって両立せず、全濃度域にわたって双方の条件を満たして良質な画像を得ることは一般に困難とされている。例えば低コントラスト画像を重視する場合には、ベタラインのクロス部や黒ベタ、ハーフトーンベタ画像の後端部に白抜けを生じる所謂「後端白抜け」と称される異常画像が発生しやすい。後端白抜けの例を図1に示す。また同じ幅で形成した格子画像の横線が縦線よりも細くなったり、1ドット等の小さい点画像が現像されない等の現象も発生している。

【0005】

この「後端白抜け」現象は以下のメカニズムで起こると考えられる。

まず、図2を用いて2成分現像剤を用いた磁気ブラシ現像方法で現像を行う原理について説明する。図2には、この方式の一例であるネガポジ現像の現像部が示されている。図2右側には現像剤担持体である現像ローラが、図左側には潜像担持体である感光体が示されている。現像ローラは方向Dへと移動する現像スリーブと、内部に固定された現像磁極とからなり、その表面を非磁性トナーと磁性キャリアとを含む2成分現像剤が現像スリーブの移動により感光体との対向部付近へと運ばれている。2成分現像剤は感光体との対向部付近では現像磁極の磁力によりキャリアが穂立ちし、磁気ブラシを形成する。図2において小さな丸がトナー、大きな丸がキャリアを意味しているが、図面の理解容易のために感光体との対向部内の1本の磁気ブラシだけを実線で示し、他の磁気ブラシは破線で示す

と共にトナーも省略してある。

【0006】

一方、感光体はその表面に静電潜像を保持しつつ方向Cに回転している。図2では静電潜像はAに示すように非画像部が負に帯電しているものとする。感光体と現像ローラとの対向部において磁気ブラシは感光体上の潜像に摺擦され、画像部には現像電界によってトナーが付着する。その結果、Bに示すように現像部の下流側では感光体上の潜像の画像部にトナー像が形成される。以下、感光体表面に沿って磁気ブラシが感光体に摺擦する感光体の移動方向の長さを現像ニップと呼ぶ。なお、感光体上的一点に対し現像剤担持体の一点のみが摺擦すると画像濃度が出ないので、感光体上的一点に対し現像剤担持体の一定面積が摺擦するようには感光体と現像スリーブの速度に差を設けるのが一般的であるので、現像スリーブは感光体よりも早く移動するものとする。

【0007】

次に、図2を用いて説明した2成分現像方式を例にとり、図3に示した後端白抜けのメカニズムを説明する。図3において(a)～(c)はいずれも図2の感光体と現像スリーブの対向部付近を拡大した図であり、左側の感光体に対し、右側の磁気ブラシ先端が近づいてくる。(a)、(b)、(c)は時系列な磁気ブラシの動きを表し、(a)、(b)、(c)の順番で時間が経過していく。図3において感光体と現像ローラの対向部はちょうど非画像部と黒ベタ画像との境界を現像している状態、すなわち「後端白抜け」が発生する状態にあり、感光体の回転下流側には現像されたばかりのトナー像が形成されている。この状態の感光体に向かい、現像スリーブ上の1つの磁気ブラシが近づいてくる。ここで感光体は実際には時計回りに回転しているが、上述のように現像スリーブが感光体よりも早く移動しているため、磁気ブラシは感光体を追い越していく。そのため図3(a)～(c)においては感光体は静止しているものとしてモデルを簡略化する。(a)において感光体に近づいてくる磁気ブラシは、現像すべき画像部位置Eに至るまでの間に非画像部を通過することになり、このときマイナス電荷同士の反発力Fによりトナーは次第に感光体から離れスリーブ側に移動していく。この現象を以下「トナードリフト」と呼ぶ。トナードリフト現象の結果、(b)のように

磁気ブラシが位置Eに到達する頃には感光体近くの磁気ブラシは正に帯電したキャリアが剥き出しの状態になっている。このため、位置Eの潜像に付着するトナーは存在せず、位置Eは現像されない。さらに(c)において磁気ブラシが位置Gに到達すると、トナーと感光体との付着力が弱い場合には一度感光体に付着したトナーが静電気力によりキャリアにより再付着することもある。この結果、画像部と非画像との境界では現像が行なわれない事があり、これが「後端白抜け」の原因となる。

【0008】

以上の後端白抜けのメカニズムは、現像ローラと感光体との対向部の1つの断面を図示して説明してきた。しかし、実際には、現像ローラの長手方向に沿って観察すると磁気ブラシの長さは一定ではなく、長手方向の位置により大きさの異なる磁気ブラシが立ち上がっている。この様子を図4に示す。図4は感光体が存在しないときの磁気ブラシの状態を模式的に示しているが、(a)は長手方向に広がる磁気ブラシの状態を示し、(b)は(a)に示す磁気ブラシを長手方向に對して垂直な平面H-H'で切ったときの断面図を示している。すなわち(b)は図2と同じ断面において磁気ブラシを観察した図である。他の図との関係が分かるようするため、(b)には模式的に感光体との位置関係を示しておく。(a)に示すように、磁気ブラシの高さは長手方向にはらつきが大きい。このため潜像担持体への接触位置が長手方向に沿って不揃いにはらつく。この結果、トナードリフトの度合も長手方向にはらつくために「後端白抜け」の起こる度合は長手方向に一定ではなく、結果として図1に示すような長手方向にぎざぎざした形の後端白抜けが発生する事になる。

【0009】

なお、同様なメカニズムにより横細線が縦細線に比べて細る「横線細り」現象や、孤立ドットの形成が不安定になる現象も発生し、2成分磁気ブラシ現像の高画質化の妨げとなっていた。

【0010】

上記「後端白抜け」等の異常画像を防ぎ、横線及びドット再現性が良好でエッジ効果のない高画質を得るために、現像装置側の構成にかかわる対策として、

現像時に現像スリーブ上の磁気ブラシが感光体に摺擦する現像ニップ領域において、現像ニップ領域を狭くするという手段が有効となる。その原理は、現像部でのニップを狭くすることにより磁気ブラシが非画像部を摺擦する時間が短くなり、これによりトナードリフトを低減することであると考えられる。

【0011】

この様子を図5に示す。図5は図3においてニップを狭めたときの現象を示す図である。すなわち図5においては図3と異なり、(a)において磁気ブラシは感光体に摺擦する時間が短いためにトナードリフトが低減され、(b)においてトナードリフトが低減されているために位置Aにトナーが供給され、(c)においてもキャリアがむき出しになつてないために感光体上のトナーがキャリアに再付着する事もない。このため後端白抜けは低減される。ニップを狭めるためには現像磁極の半値幅を小さくする事が効果的である。ここで半値幅とは現像磁極の法線方向の磁力分布曲線の最高法線磁力(頂点)の半分の値を指す部分の角度幅の事であり、例えばN極によって形成されている磁石の最高法線磁力が120mTであれば60mTの値を示す部分の角度幅の事である。

【0012】

しかし、現像磁極の半値幅を小さくするだけでは後端白抜けの発生を完全に抑える事はできないことが知られている。この原因は、長手方向に広がる全ての位置においてニップを狭めることができないためと考えられる。すなわち、図4に示したように、磁気ブラシの高さは通常長手方向にばらついており、長手方向で長い磁気ブラシの穂が発生する部分があればその部分はニップが狭くならず、結果としてトナードリフトが発生してしまうと考えられる。この課題に対して、現像スリーブ内の磁極を形成する磁石の配置により、現像ニップ内の磁束密度を密な方向にしたり、あるいは現像主磁極における法線方向の磁束密度の減衰率を特定値以上にして後端白抜けが顕著にならないように制御する等の提案がなされ、実施されている(例えば、特許文献1参照)。そのような現像装置では、磁気ブラシが潜像担持体に摺擦するニップ領域において、磁気ブラシを長手方向に均一で密に形成させることで、磁気ブラシの高さが長手方向にばらつく事を防止している。

【0013】

磁気ブラシを密に形成する事で、磁気ブラシの高さの長手方向におけるばらつきが防止される事を図6に示す。図6において(a)が密に形成された磁気ブラシ、(b)がばらつきのある磁気ブラシである。(a)は磁気ブラシが密に形成されており、このため磁気ブラシの高さの長手方向におけるばらつきは低減されているので、その結果(a)のように「後端白抜け」のない画像が得られている。一方(b)は高さにばらつきがある従来の磁気ブラシであり、この状態の磁気ブラシを用いると(b)のように「後端白抜け」が発生する。このように磁気ブラシがニップに到達する時に充分密に形成されていれば、磁気ブラシの長さの長手方向におけるばらつきは充分に低減され、このため磁気ブラシが長手方向に充分均一な状態でニップに突入するために長手方向の各位置においてトナードリフトを充分低減する事ができ、この結果、長手方向の各位置において「後端白抜け」を充分に低減できる。

【0014】

ここで磁気ブラシを密に形成するには、磁気ブラシを形成する現像磁極の法線方向磁束密度の減衰率を高めればよい。現像磁極の法線方向磁束密度の減衰率とは、現像ローラ表面の法線方向磁束密度xに対して現像ローラ表面から1mm離れた部分での法線方向磁束密度yがどの程度減衰したかを表す数値 $(x - y) \div x \times 100\%$ であり、例えば、現像ローラ表面の法線方向磁束密度が100mT、現像ローラ表面から1mm離れた部分での法線方向磁束密度が80mTのとき、減衰率は20%となる。法線方向磁束密度を測定する装置としては、例えば、ADS社製ガウスマータ(HGM-8300)並びにADS社製A1型アキシャルプローブがある。これまで、現像領域で穂立ちを起こす主磁極の法線方向磁束密度の減衰率が40%以上、好ましくは50%以上であれば、磁気ブラシの長手方向のばらつきが充分低減できるほど密な磁気ブラシが形成されると提案されている(例えば、特許文献1参照)。本発明においても、この範囲の減衰率が有効であることから、その減衰率を実現するような現像装置を用いる。

【0015】

減衰率が高まると磁気ブラシが密になる理由は、減衰率が高い場合には現像ロ

ーラから離れるに従い磁力が急速に小さくなるために、磁気ブラシの先端位置における磁力が磁気ブラシを維持する事ができないほど弱まり、その結果磁気ブラシ先端のキャリアが磁力の強い現像ローラ表面に引き付けられるためと考えられる。減衰率を高めるためには、現像磁極を形成する磁石の材料を選択する手段や、現像磁極から出る磁力力線の回り込みを強める手段が考えられる。このうち現像磁極から出る磁力力線の回り込みを強める手段としては、例えば現像磁極を、磁気ブラシを穂立ちさせる主磁極及び現像剤担持体の移動方向に沿って主磁極の上流、下流に存在する主磁極と逆の極性を有する補助磁極とから構成する事が考えられる。

【0016】

また、現像磁極から出る磁力力線の回り込みを強める別の手段としては、例えば、現像剤担持体に搬送磁極等、現像磁極以外の磁極が存在する場合に、現像磁極の半値幅を狭めることで現像磁極から出る磁力線の大部分を搬送磁極へ回り込ませる事が考えられる。当該半値幅を22°以下、望ましくは18°以下で構成するのがよい。実験的には磁極の半値幅を狭くすることで、その減衰率が大きくなることが判明している。なお、半値幅とは法線方向の磁力分布曲線の最高法線磁力（頂点）の半分の値（例えばN極によって作製されている磁石の最高法線磁力が120mTであった場合、半値幅50%であれば60mTである。半値幅80%という表現もあり、この場合には96mTとなる）を示す部分の角度幅のことである。

【0017】

以上までをまとめると、①磁気ブラシが長手方向に均一に穂立ちを起こして感光体に接触する、②現像主磁極の磁力形成を補助する補助磁極を形成する、③主磁極の法線方向磁束密度の減衰率が40%以上である、④主磁極の半値幅が22°以下である、といった構成をとる2成分磁気ブラシ現像装置によって「後端白抜け」の異常画像は防止することができ、画像濃度が十分な高画像品質との両立が実現できることになる。

【特許文献1】

特開2000-305360号公報

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

ところで「後端白抜け」の異常画像を阻止するために磁気ブラシ密度を高めた上記①、②、③、④の現像方法を用いると、現像ニップ領域中の現像剤は磁気ブラシの密度が低い場合に比べて感光体との摺擦力（衝撃力）が増し、現像剤（及び現像剤に含まれるトナー）に高ストレスが掛かりやすくなるため、経時的にはトナーが劣化やすくなり、帶電不足を起こしてトナー飛散や地汚れが発生しやすくなる。これにより初期画像に比べて経時的な画像の画質劣化が一段と顕著になる。特にトナー帶電量分布が比較的ブロードな特性を持つトナーが使用される場合には、この課題が極めて顕著となる。従って経時的な画質劣化を解決するには、長期にわたって帶電性が安定するトナーをあらかじめ用いること、そのために初期の個々のトナー粒径が均一でシャープに揃っていることが必須である。ただし、近年では高画質化ゆえにトナーが小径化しているため、工法上の問題もあり、トナー粒径分布を経時にわたりシャープに制御することは困難である点も多い。

【0019】

本発明では、上記のような実情に鑑み、磁気ブラシ密度を高めた現像方法において、十分な画像濃度を得ながら、特に低コントラスト時の「後端白抜け」の様な異常画像を防ぎ、横線及びドット再現性が良好でエッジ効果のない画質を得ることを、トナーの経時劣化も考慮した上で長期にわたり実現することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明では、諸々の研究の結果、後端白抜け等の異常画像を阻止するために磁気ブラシ密度を高めた現像方法において、使用する初期のトナー特性の粒径、及び形状制御が経時的に制御されやすい条件を満たすようにすることで、上記課題を解決する発明に至った。具体的にはトナーの体積平均粒径と個数平均粒径の比及びトナー平均円形度の範囲が重要であることを見出した。本発明によれば、以下の画像形成方式が提供される。

【0021】

(1) 現像剤の磁気ブラシを形成して現像する現像方法であって、現像剤担持体が少なくとも磁気ブラシを形成するための主磁極を備え、該主磁極によって法線方向の減衰率が40%以上の磁束密度を形成し、体積平均粒径D_v及び個数平均粒径D_nの比D_v/D_nが1.05~1.25であり、かつ、平均円形度が0.930~0.990であるトナーを現像剤に用いて、現像剤担持体上に磁気ブラシを形成することを特徴とする現像方法。

【0022】

(2) 現像剤の磁気ブラシを形成して現像する現像方法であって、現像剤担持体が少なくとも磁気ブラシを形成するための主磁極を備え、該主磁極によって半值幅が22°以下となる磁力分布を形成し、体積平均粒径D_v及び個数平均粒径D_nの比D_v/D_nが1.05~1.25であり、かつ、平均円形度が0.930~0.990であるトナーを現像剤に用いて、現像剤担持体上に磁気ブラシを形成することを特徴とする現像方法。

【0023】

(3) 上記現像剤担持体が、さらに、現像剤くみ上げ磁極、現像剤搬送磁極、及び上記主磁極の磁極形成を補助する補助磁極を備える(1)又は(2)に記載の現像方法。

【0024】

(4) 上記現像剤に用いられるトナーが、活性水素と反応可能な変性ポリエスチル系樹脂を含むトナー組成を有機溶媒中に溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させ、架橋剤及び/又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去して得られることを特徴とする(1)又は(2)に記載の現像方法。

【0025】

(5) 上記現像剤に用いられるトナーが、少なくとも樹脂及び着色剤からなるトナー母体粒子及び外添剤から構成されており、該外添剤が、少なくとも2種類の無機微粒子を含有することを特徴とする(1)~(4)のいずれか一項に記載の現像方法。

【0026】

(6) 上記2種類の無機微粒子が、シリカ及び酸化チタンであることを特徴とする(5)に記載の現像方法。

【0027】

以下に、本発明について詳細に説明する。

後端白抜け等の異常画像を防止することのできる、磁気ブラシ密度を高めた現像方法においては、初期画像に比べて経時的な画像が悪くなるのが顕著であることを上記「発明の解決しようとする課題」において記載した。この現像方法について詳しくは後述するが、本発明で対象とする磁石ローラを搭載した磁気ブラシ密度を高めた現像方法の現像装置と、磁気ブラシ密度を高めていない磁石ローラを用いた現像装置において、磁気ブラシにかかる経時でのトルク差の比較考察をまず行った。このトルク差の測定結果を比較しているのが図9である。測定は磁石ローラの端部の回転ギア部分に一般的なトルク測定装置を接続して行い、経時的なトルクの値をデータロガーNR2000(キーエンス社製)で測定した。これによると、本発明で対象とする磁石ローラを搭載した現像装置の方が、初期に比べて経時的なトルクのかかり具合の増加率が大きく、つまり磁気ブラシにかかるストレスが大きくなり、これが起因して初期に比べて経時の画像品質が悪い状態となることが分かった。

【0028】

このような経時劣化の解決策としては、現像剤に用いられるトナーが特定の粒径分布と形状を有すことが重要であり、具体的には初期トナーにおいて、 D_v/D_n とトナーの平均円形度が特定の範囲をとるものをあらかじめ用いることで課題解決に至ることを見出した。

【0029】

第一に、トナーの D_v/D_n が1.05~1.25である乾式トナーを用いることにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。とりわけフルカラー複写機等に用いた場合に画像の光沢性に優れ、さらに2成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒径分布の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良

好で安定した現像性が得られることが判明した。 D_v/D_n が 1.25 よりも大きい場合、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒径分布の変動が大きくなりやすいことが明らかとなった。一方、 D_v/D_n が 1.05 より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーの帯電が不十分になる場合が見られ、また、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

【0030】

第二に、本発明においては、 D_v/D_n を上記の範囲にすると共に、平均円形度が 0.930 ~ 0.990 のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像（高品質画像）を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が 0.960 ~ 0.980 であり、円形度が 0.930 未満の粒子が 15 % 以下である。平均円形度が 0.990 を超える場合には、ブレードクリーニング等を採用しているシステムでは、感光体上及び転写ベルト等のクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、カラー写真画像等画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。また、平均円形度が 0.960 未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足できる転写性やチリのない高画質画像が得られない。形状の計測は、例えばフローラ式粒子像分析装置 F P I A - 2100（東亜医用電子社製）により平均円形度として計測できる。

【0031】

ところで、上記のようにトナーが特定の粒径分布と形状を有すように制御する（ D_v/D_n とトナーの平均円形度が特定の範囲にある）ことは、従来の一般的な粉碎トナー工法では困難な点があることを説明する。近年の高画質化に伴い、トナー粒径を小径化することが望まれている。しかし、この要望に対して、粉碎

法で得られるトナーは一般に不定形のものであり、本発明に規定する平均円形度が0.930～0.990という物性を得るために、機械的、熱的に何らかの特殊な処理を施すことが必要となる。つまり各粒子を均一にする（碎く）ことは技術的にもコスト的にも困難であることが多い。そこで上述の諸問題を解決するためには、以下に説明する重合法によってトナーを製造することが有効である。ただし、重合法に限定されるものではなく、粉碎トナーにおいても上記範囲に制御さえできれば問題はない。

【0032】

トナー重合法の中でも、本発明における重合法は、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂からなるトナーバインダーを含むトナー組成成分を有機溶媒中に溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で分散させ、架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られた分散液から溶媒を除去して得られる工法が好ましい。

【0033】

以下にまず、トナー重合法における原材料を説明する。

(変性ポリエステル系樹脂)

本発明においては、活性水素と反応可能な変性ポリエステル系樹脂としてイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマーを用いることができる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）としては、ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート（3）と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0034】

ポリオール（1）としては、ジオール（1-1）及び3価以上のポリオール（1-2）が挙げられ、（1-1）単独、または（1-1）と少量の（1-2）の混合物が好ましい。ジオール（1-1）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコ-

ル、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール(1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコール及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、及びこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノルノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0035】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)及び3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、及び(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマール酸など) ; 芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸及び炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述の

ものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いてポリオール（1）と反応させてもよい。

【0036】

ポリオール（1）とポリカルボン酸（2）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0037】

ポリイソシアネート（3）としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；及びこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0038】

ポリイソシアネート（3）の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のポリイソシアネート（3）構成成分の含有量は、通常0.5~40重量%、好ましくは1~30重量%、さらに好ましくは2~20重量%である。0.5重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0039】

イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中の1分子当たりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子当たり1個未満では、架橋及び／又は伸長後の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0040】

(架橋剤及び伸長剤)

本発明において、架橋剤及び／又は伸長剤として、アミン類を用いることができる。アミン類（B）としては、ジアミン（B1）、3価以上のポリアミン（B2）、アミノアルコール（B3）、アミノメルカプタン（B4）、アミノ酸（B5）、及びB1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）などが挙げられる。ジアミン（B1）としては、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロベキシルメタン、ジアミンシクロベキサン、イソホロンジアミンなど）；及び脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。3価以上のポリアミン（B2）としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール（B3）としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン（B4）としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸（B5）としては、アミノプロピオ酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B1及びB1と少量のB2の混合物である。

【0041】

さらに、必要により架橋及び／又伸長は停止剤を用いて反応終了後の変性ポリ

エステルの分子量を調整することができる。停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、及びそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【0042】

アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基[NCO]と、アミン類（B）中のアミノ基[NHx]の当量比[NCO]/[NHx]として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。[NCO]/[NHx]が2より大きかったり1/2未満では、ウレア変性ポリエステル（i）の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0043】

次に、水系媒体中でのトナー製造法を記載する。

まず、本発明に用いる水性相は、予め樹脂微粒子を添加することにより使用する。水性相に用いる媒体は、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブ等）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）等が挙げられる。

【0044】

トナー粒子は、水性相で、有機溶媒に溶解又は分散させたイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）の分散体を、アミン類（B）と反応させて形成することにより得られる。水性相でポリエステルプレポリマー（A）の分散体を安定して形成させる方法としては、有機溶媒に溶解又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成物を水性相に加えて、せん断力により分散させる方法等が挙げられる。有機溶媒に溶解又は分散させたポリエステルプレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスター、離型剤、荷電制御剤、変性されていないポリエステル樹脂等は、水性相で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合後、有機溶媒に溶解、又は分散させた後、水性相にその混

合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤等の他のトナー原料は、必ずしも、水性相で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後に添加してもよい。例えば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0045】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波等の公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2~20μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合の回転数は、特に制限はないが、通常1000~30000rpm、好ましくは5000~20000rpmである。分散時間は特に制限はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1~5分である。分散時の温度としては、通常、0~150°C(加圧下)、好ましくは40~98°Cである。高温の方がポリエステルプレポリマー(A)の分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0046】

ポリエステルプレポリマー(A)を含むトナー組成物100部に対する水性相の使用量は、通常50~2000重量部、好ましくは100~1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重量部を超えるとコストがかかり好ましくない。また、必要に応じて分散剤を用いることもできる。分散剤を用いた方が、粒度分布がシャープになると共に分散が安定である点で好ましい。

【0047】

トナー組成成分が分散された油性相を、水性相に乳化、分散するための分散剤として以下のものを用いることができる。例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステル等の陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等のアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム

塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体等の非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタイン等の両性界面活性剤が挙げられる。

【0048】

分散剤として、さらに、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルゲルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガーフルオロアルキル(C6～C11)オキシ]-1-アルキル(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガーフルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸及びその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6～C16)エチルリン酸エステル等が挙げられる。

【0049】

それら界面活性剤の商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フローラドFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダイൻDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-100、F1

50 (ネオス社製) 等が挙げられる。

【0050】

また、分散剤のうちカチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは三級アミン酸、パーフルオロアルキル (C 6 ~ C 10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フローラド FC-135 (住友3M社製)、ユニダイൻ DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) 等が挙げられる。

【0051】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等も用いる事ができる。

【0052】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させてもよい。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマール酸、マレイン酸又は無水マレイン酸等の酸類、あるいは水酸基を含有する (メタ) アクリル系单量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-クロロ-2-ヒドロキシプロビル、メタクリル酸 3-クロロ-2-ヒドロキシプロビル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等、ビニルアルコール又はビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等、又はビニルアル

コールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クローライド、メタクリル酸クローライド等の酸クローライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミン等の窒素原子、又はその複素環を有するもの等のホモポリマー又は共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステル等のポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース類等が使用できる。

【0053】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩等の酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗する等の方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解等の操作によっても除去できる。

【0054】

分散剤を使用した場合には、該分散剤をトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長及び／又は架橋反応後、洗浄除去する方がトナーの帶電面から好ましい。伸長及び／又は架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート等が挙げられる。

【0055】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し

、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した气体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライナー、ベルトドライヤー、ロータリーキルン等の短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0056】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことによる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行ってもよいが、液体中で行なうことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、又は粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、又は粗粒子はウェットの状態でも構わない。用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行なうのが好ましい。

【0057】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帶電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子等の異種粒子とともに混合を行ったり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0058】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士又は複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法等がある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エアー圧力を下げた装置、ハイブリダイゼイションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢等があげられる。

【0059】

また、本発明においては、トナーの流動性や現像性、帶電性を補助するための外添剤として、無機微粒子を添加するのが好ましい。これによりトナーの流動性が最もよい状態となるため、トナー補給されて現像攪拌部に入ってくるトナーの分散性、帶電立ち上がり性が向上し、課題解決に効果を発揮する。この無機微粒子の一次粒子径は、5 nm～200 μmであることが好ましく、特に5 nm～500 nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500 m²/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

【0060】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げることができるが、中でも本発明においてはシリカ、酸化チタンの2種が、埋没を抑制すると同時に帶電安定性の面からも好ましく用いられる。さらに本発明においては、上記2種の平均一次粒子径が異なっていることが望ましい。このことにより、粒径の大きい方の無機微粒子がトナー表面と感光体やキャリア表面との接触の際にスペーサーの役割を果たし、粒径の小さい方の無機微粒子がトナー表面へ埋没することを防止する役割がある。よって、初期状態における外添剤のトナー表面被覆状態が長期にわたって維持され、本発明の効果をより持続させることができる。

【0061】

次に、本発明の方法を用いる現像装置の構成を図7に基づき説明する。現像剤担持体としての現像ローラ41は、潜像担持体としての感光体ドラム1に近接するようにして配置されており、両者の対向部分に現像領域が形成されるようになっている。上記現像ローラ41には、アルミニウム、真鍮、ステンレス、導電性

樹脂等の非磁性体を円筒状に形成してなる現像スリーブ43が図示を省略した回転駆動機構によって時計回り方向に回転されるようにして備えられている。

【0062】

現像スリーブ43内には該現像スリーブ43の表面上に現像剤を穂立ちさせるように磁界を形成する磁石ローラ体44が固定状態で備えられている。このとき現像剤を構成するキャリアは、上記磁石ローラ体44から発せられる磁力線に沿うようにして現像スリーブ43上にチェーン状に穂立ちされるとともに、このチェーン状に穂立ちされたキャリアに、帶電トナーが付着して磁気ブラシが形成されるようになっている。形成された磁気ブラシは、現像スリーブ43の回転移送に伴って現像スリーブ43と同方向、すなわち時計回り方向に移送されることとなる。現像剤の搬送方向すなわち時計回り方向における前記現像領域の上流側部分には、現像剤チェーン穂の穂高さすなわち現像剤の量を規制するドクタブレード45が設置されている。さらに上記現像ローラ41の後方領域には、現像ケーシング46内の現像剤を攪拌させながら現像ローラ41側に汲み上げるスクリュ47が設置されている。

【0063】

磁石ローラ体44は、複数の磁極を備えている。具体的には、図8に示す様に、現像領域部分に現像剤を穂立ちさせる現像主磁極P1bと、現像主極磁力と極性の異なる補助磁極P1a、P1c、現像スリーブ43上に現像剤を汲み上げるための磁極P4、現像スリーブ43上に現像剤を汲み上げられた現像剤を現像領域まで搬送させる磁極P5及びP6、現像後の領域で現像剤を搬送させる磁極P2及びP3を備えている。これらの各磁極P1b、P1a、P1c、P4、P5、P6、P2及びP3は、現像スリーブ43の半径方向に向けて配置されている。この磁石ローラ41は、8極の磁石によって構成されているが、汲み上げ性、黒ベタ画像追従性を向上させるためにP3極からドクタブレード45間に磁極をさらに増やし10極や12極で構成される磁石ローラとしてもよい。

【0064】

本実施の形態では図8に示される様に、上記現像主極P1群は、P1a、P1b、P1cとともに横断面の小さい磁石により構成されている。横断面が小さくな

ると一般に磁力は弱くなるが、現像ローラ表面の磁力が小さくなりすぎるとキャリアを保持する力が充分ではなくなるために感光体へのキャリア付着を生じる事がある。そこでこれらの磁石は磁力の強い希土類金属合金磁石により作製するとよい。希土類金属合金磁石のうち代表的な鉄ネオジウムボロン合金磁石（FeNdBボンド）では最大エネルギー積で 358 kJ/m^3 であり、鉄ネオジウムボロン合金ボンド磁石では最大エネルギー積で 80 kJ/m^3 前後である。これにより、これまで通常用いられていた、最大エネルギー積が 36 kJ/m^3 前後、 20 kJ/m^3 前後であるフェライト磁石、フェライトボンド磁石等と比べ強い磁力を確保することが可能となったため、横断面の小さい磁石を用いても現像ローラ表面の磁力を確保することが可能となった。磁力を確保するためには、この他にサマリウムコバルト金属合金磁石等を用いることもできる。

【0065】

上記のような磁石の構成により、主磁極P1bの半値幅が小さくなり、その結果ニップを短くできる。この場合、感光体上を摺擦する磁気ブラシのニップが短くなるため、磁気ブラシ先端部でトナードリフトが起こりにくくなり、結果として、「後端部白抜け」を低減させることが可能となる。また、補助磁極P1a、P1cの存在により主磁極P1bの磁力線の回り込みが強くなり、その結果ニップ部における法線方向の磁力密度の減衰率が高くなるためにニップ内で磁気ブラシが密に形成される。このため磁気ブラシはニップ部において長手方向にばらつかず充分均一になり、長手方向にわたる全領域で「後端白抜け」が低減される。

【0066】

具体的には、感光体ドラム1のドラム径を60mm、現像スリーブ43のスリーブ径を20mmとし、また図8に示すように主磁極P1bの両側にある補助磁極P1a、P1cを 30° 以下の角度、具体的には 25° としたところ、主磁極P1bの半値幅が 22° 以下、具体的には 16° となった。またADS社製ガウスマータ（HGM-8300）並びにADS社製A1型アキシャルプローブを用いて測定した主磁極P1bの現像スリーブ表面での磁束密度は 11.7 mT であるのに対し、現像スリーブ表面から1mm離れた位置での磁束密度は 54.4 mT であり、減衰率は53.5%であった。

【0067】

なお、図7及び図8では補助磁極を用いた例を説明したが、補助磁極を用いず主磁極P1bのみを用いた場合でも、本発明者らの実験結果によると、搬送磁極等P2～P6への磁力線の回り込みが強まる結果ニップ部において法線方向における磁束密度の減衰率が40%以上になれば磁気ブラシは密に形成され、後端白抜けを充分に低減する事ができる。また、本発明者らの実験結果によると、主磁極の半値幅は上記主磁極の半値幅が22°以下であれば磁気ブラシは密に形成され、後端白抜けを充分に低減する事ができる。

【0068】

ここでFeNdBボンドの磁石ローラ（直径20mm）について、磁束密度等を具体的に計測し、磁力の弱いフェライト等の通常の磁石ローラと比較した結果を下記表1（a）、（b）に示す。これらの磁石ローラの測定は、既述したAD社製TS-10A型プローブ、ガウスマータHGM-8900Sを用いて行った。法線方向、接線方向の磁束密度の測定のホール素子の位置はスリーブ表面より0.5mmに設定した。なお、表1の各磁石ローラにおいては、主としてP3は現像剤をユニット内に戻す役割を担っており、その磁束密度はごく小さいため、特に掲載しない。

【0069】

【表1】

表1

(a) FeNdBボンド磁石ローラ

	P1a	P1b	P1c	P2	P4	P5	P6
磁束密度 (mT)	87	69.8	77.7	54	30	72.8	62.2
半値中央 角度	337.7	0	22.6	59.1	147.8	203	287.6
半値幅	17.8	13.4	17.1	29.7	84.9	42.2	46.6
磁極	S	N	S	N	N	S	N

(b) 従来磁石ローラ

	P1a	P2	P4	P5	P6
磁束密度 (mT)	89.2	57.5	21.1	63.5	71.9
半値中央 角度	0	65.8	157.8	211.4	295.5
半値幅	47.6	37.2	29.3	38	49.7
磁極	S	N	N	S	N

【0070】

実際に表1中(a)の構成の磁石ローラを画像形成装置の現像装置部分に使用すると、画像の後端白抜け及びギザギザ形状の発生が抑制される。つまり、主磁極の半値幅を狭くしたことで、短い磁気ブラシでの立ち上がりと穂倒れを実現して現像ニップを狭くし、磁気ブラシ先端側トナーの根元側への移動を極力少なくし、スリーブ長手方向においては、その立ち上がりと倒れを均一化するので、画像後端におけるギザギザ形状と白抜けの発生がし難くなるのである。

【0071】

【発明の実施の形態】

図10では本発明の実施に係る画像形成装置の一例である、カラー画像形成装置を示している。潜像担持体である感光体ドラム1の周囲には、帯電ローラ等で感光体ドラムの表面を帯電する帯電装置2、レーザー光線等で感光体ドラム1の一様帯電処理面に潜像を形成する露光装置3、感光体ドラム1上において潜像に対し帯電したトナーを付着させることでトナー像を形成させる現像装置4、転写ベルト又は転写ローラ、チャージャー等で感光体ドラム1上に形成されたトナー

像を記録紙6に転写する転写装置5、転写後に感光体ドラム1上に残ったトナーを除去するクリーニング装置7、感光体ドラム1上の残留電位を除去する除電装置8、が順に配列されている。現像装置はBk現像器、C現像器、M現像器、Y現像器からなるリボルバ構成をとっている。このような構成において、帯電装置2の帯電ローラによって表面を一様に帯電された感光体1は、露光3によって静電潜像を形成され、現像装置4によってトナー像を形成される。当該トナー像は転写装置5によって感光体ドラム1表面から、不図示の給紙トレイから搬送された記録紙へ転写される。その後記録紙上のトナー像は定着装置によって記録紙に定着される。一方、転写されずに感光体ドラム上に残ったトナーはクリーニング装置7によって回収される。残留トナーを除去された感光体ドラム1は除電ランプ8で初期化され、次回の画像形成プロセスに供される。

【0072】

かかる構成の画像形成装置は、本発明の現像方法を適用することで、後端白抜け等の異常画像がなく細線やドット再現性に優れた高画質な画像が長期にわたる維持が可能となり、さらに経時的なトナー劣化にともなったトナー飛散による装置機内、機外への汚染の防止が可能となる。カラー画像形成方法については後端白抜け等の異常画像がなく細線やドット再現性に優れた高画質な画像が長期にわたる維持が可能となり、さらに経時的なトナー劣化にともなったカラー混色による画像品質劣化の防止が実現することが可能となる。

【0073】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明の形態はこれに限定されるものではない。

【0074】

実施例1～16及び比較例1～6

【画像形成装置】

本実施例においては、図7の構成の現像装置を用いており、上述のように主磁極の半値幅は16°、磁束密度の減衰率は53.5%であった。その他具体的条件としては、感光体ドラム1のドラム径が60mmで、ドラム線速を240mm/秒に設定し、現像スリーブ43のスリーブ径が20mmで、スリーブ線速を6

0.0 mm/秒に設定した。したがって、ドラム線速に対するスリーブ線速の比は2.5であった。また、感光体ドラム1と現像スリーブ43との間隔である現像ギャップは0.4 mmとした。現像スリーブ上の現像剂量を規制するドクターブレードは0.4 mmに設定した。また、現像スリーブ内の磁石ローラは上述の表1記載のFeNdBボンドのものを使用した。

【0075】

〔現像剤〕

次に、本発明に用いられるトナー、キャリア、これらより成る2成分現像剤について説明する。実施例に使用するトナーは、上述の重合法により製造されたものであり、具体的には以下に説明する工法によりトナーを作製した。

【0076】

～有機樹脂微粒子分散液の合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩（エレミノールRS-30、三洋化成工業製）11部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。これを加熱して、系内温度75℃まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部を加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液1〕を得た。〔微粒子分散液1〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、105 nmであった。〔微粒子分散液1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離して調べたところ、樹脂分のTgは59℃であり、重量平均分子量は15万であった。

【0077】

～水相の調製～

水990部、〔微粒子分散液1〕83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（エレミノールMON-7：三洋化成工業製）37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水

相1】とする。

【0078】

～低分子ポリエステルの合成～

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物529部、テレフタル酸208部、アジピン酸46部及びジブチルチノキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸44部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、【低分子ポリエステル1】を得た。【低分子ポリエステル1】は、数平均分子量2500、重量平均分子量6700、Tg43℃、酸価25であった。

【0079】

～ポリエステルプレポリマー（中間体ポリエステル）の合成～

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部及びジブチルチノキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した【中間体ポリエステル1】を得た。【中間体ポリエステル1】は、数平均分子量2100、重量平均分子量9500、Tg55℃、酸価0.5、水酸基価51であった。

【0080】

次に、冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応容器中に、【中間体ポリエステル1】410部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応し、【プレポリマー1】を得た。【プレポリマー1】の遊離イソシアネート重量%は、1.53%であった。

【0081】

～ケチミンの合成～

攪拌棒及び温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、【ケチミン化合

物1】を得た。【ケチミン化合物1】のアミン価は418であった。

【0082】

～マスターバッチの合成～

水1200部、カーボンブラック（Printex35 デクサ社製）540部 [DBP吸油量=42ml/100mg, pH=9.5]、ポリエステル樹脂1200部を加え、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で混合し、混合物を2本ロールを用いて150°Cで30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、【マスターバッチ1】を得た。

【0083】

～油相の作製～

攪拌棒及び温度計をセットした容器に、【低分子ポリエステル1】378部、カルナバWAX110部、CCA（サリチル酸金属錯体E-84：オリエント化学工業）22部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80°Cに昇温し、80°Cのまま5時間保持した後、1時間で30°Cに冷却した。次いで容器に【マスターバッチ1】500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し【原料溶解液1】を得た。

【0084】

【原料溶解液1】1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル、アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、WAXの分散を行った。次いで、【低分子ポリエステル1】の65%酢酸エチル溶液1324部加え、上記条件のビーズミルで1パス分散し、【顔料・WAX分散液1】を得た。【顔料・WAX分散液1】の固形分濃度（130°C、30分）は50%であった。

【0085】

～乳化及び脱溶剤～

【顔料・WAX分散液1】749部、【プレポリマー1】を115部、【ケチミン化合物1】2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで1分間混合した後、容器に【水相1】1200部を加え、TKホ

モミキサーで、回転数13, 000 r p mで20分間混合し【乳化スラリー1】を得た。

【0086】

攪拌機及び温度計をセットした容器に、【乳化スラリー1】を投入し、30℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、【分散スラリー1】を得た。【分散スラリー1】は、実施例1においては、体積平均粒径5.99 μ m、個数平均粒径5.70 μ m（マルチサイザーIIで測定）であった。

【0087】

～洗浄及び乾燥～

【分散スラリー1】100部を減圧濾過した後、

- ①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12, 000 r p mで10分間）した後濾過した。
- ②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12, 000 r p mで30分間）した後、減圧濾過した。
- ③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12, 000 r p mで10分間）した後濾過した。
- ④：③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12, 000 r p mで10分間）した後濾過する操作を2回行い【濾過ケーキ1】を得た。

【0088】

【濾過ケーキ1】を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 μ mメッシュで篩い【トナー1】を得た。トナー粒子については平均粒径が10 μ m以下のものを使用し、しかし過度に小径すぎるとトナー飛散等の制御が難しくなるので、本発明の適用においては、高画質化に対応して、平均粒径が4.0～8.0 μ mのものを使用した。

【0089】

上記のようにして得られたトナーは、Dv、Dn、及び平均円形度を様々に変化させ、画像形成の実験を行った。Dv、Dnの条件は、有機微粒子分散液の分

散量を調整することで変化させた。表2を参照して後述するように、実施例1～8は D_v/D_n が1.05～1.25であり、比較例1～3は本発明の規定範囲を満たしていないものである。また、平均円形度については乳化スラリーを得る場合のTKホモミキサーでの回転数や脱溶剤時の条件を調整することで変化させた。表3を参照して後述するように、実施例9～16は平均円形度が0.951～0.990であり、比較例4～6は本発明の規定範囲を満たさないトナーである。

【0090】

また、実施例に使用するキャリアは、フェライトコア材に対し、シリコン樹脂溶液（信越化学社製）200部、カーボンブラック（キャボット社製）3部をトルエン中に溶解分散させたコート液を流動層式スプレー法にて塗布し、コア材表面を被覆した後、300℃の電気炉で2時間焼成しシリコン樹脂コートキャリアを得た。なお、キャリア粒径については、粒径分布が比較的シャープで平均粒径が30～60μmのもの使用するのが好ましく、本実施例では40μmキャリアを使用した。

【0091】

以上のトナーとキャリアを混合し、画像形成に用いる現像剤を得た。この際のトナー濃度を調整した。なお、トナー、及びキャリアの粒径分布測定は、コールターカウンターTAII型（コールターエレクトロニクス社製）を使用した。トナーの重量比、及び帶電量の測定は、従来公知のブローオフ測定器を常温常温の環境で測定した。

【0092】

【実験・評価法】

画像評価は、①画像品質（画像濃度、高画質化）、②異常画像（後端白抜け発生、クリーニング不良による地汚れ画像）の評価を行った。その方法であるが、最初に記載した乾式2成分現像剤を本文記載の現像装置を搭載したRicoh製の従来複写機にて複写を行った。その際の複写条件は、A4サイズの6%チャート画像について、（A）100枚（初期を想定）、引き続いて（B）5000枚（経時を想定）の連続通紙を行った。（A）、（B）複写後において、次からの

各画像パターンの通紙10枚程度を評価用サンプルとして出力した。評価用の画像には、①画像品質評価として全ベタ画像、ベタクロス画像を、②異常画像（後端白抜け発生）用評価として格子画像を用いた。これに基づき、①、②の評価項目を○、△、×の3段階で評価した。○は①画像品質、②異常画像、ともに良好で問題がない場合、△は①画像品質、②異常画像、が良好ではないが問題とはいえない場合、×は①画像品質、②異常画像、が良好でなく、問題となる場合である。評価においては、○、△を「許容」と、×を「非許容」と判断した。

【0093】

なお、各評価の方法については以下の通りに行った。

(1) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンターTAII」を用い、アパーチャーダイамeter 100 μm で測定した。体積平均粒径 D_v 及び個数平均粒径 D_n は上記粒度測定器により求めた。

【0094】

(2) 平均円形度

フロー式粒子像分析装置 FPIA-2100 (東亜医用電子社製) により平均円形度として計測した。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固体物を除去した水 100~150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1~0.5 ml 加え、さらに測定試料を 0.1~0.5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1~3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3000~1 万個/ μl として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0095】

(3) 画像品質

画像濃度と高画質を評価した。画像品質の評価については通紙された全ベタ画像の画像濃度を X-Rite (X-Rite 社製) により測定した。これを各色単独に 5 点測定し各色ごとに平均を求めた。高画質の評価については、通紙されたベタクロス画像の「横線細り」現象やドット再現性の安定性を目視にてレベル評価した。

【0096】

(4) 異常画像（後端白抜け、地汚れ）

通紙された格子画像について、後端白抜け、地汚れによる画像悪化レベルを目標判断した。

【0097】

以下の表2及び表3に示した実際の実験結果を用いて、本発明の効果を詳細に説明する。まず、表2において、初期トナーのDv/Dnと画像濃度、異常画像との関係を示す。ただし（A）初期の評価については画像品質、異常画像ともに程度が良く、また得られる画像の経時的な劣化を解決すべき問題とする本発明の効果を直接示すものではないので、（B）経時（5000枚通紙後）での評価結果のみを示した。表2に示した結果より、Dv/Dnが1.05～1.25において許容（○、△）とする画像品質と異常画像の抑制が両立できた。

【0098】

【表2】

表2

	Dv/Dn	平均円形度	画像品質	異常画像
比較例1	1.04	0.991	○	×
実施例1	1.05	0.976	○	△
実施例2	1.07	0.982	○	○
実施例3	1.09	0.986	○	○
実施例4	1.14	0.973	○	○
実施例5	1.19	0.968	○	○
実施例6	1.21	0.959	○	○
実施例7	1.24	0.950	○	○
実施例8	1.25	0.956	△	○
比較例2	1.26	0.948	×	△
比較例3	1.29	0.936	×	△

【0099】

次に、表3において、初期トナーの平均円形度と画像濃度、異常画像との関係を示す。ここでも（B）経時（5000枚通紙後）での評価結果のみを示すことにする。表3に示した結果より、平均円形度が0.930～0.990において許容（○、△）とする画像品質と異常画像の抑制が両立できた。

【0100】

【表3】

表3

	Dv/Dn	平均円形度	画像品質	異常画像
比較例4	1.17	0.929	×	×
実施例9	1.23	0.931	△	△
実施例10	1.18	0.954	○	△
実施例11	1.21	0.959	○	○
実施例12	1.19	0.968	○	○
実施例13	1.14	0.973	○	○
実施例14	1.09	0.986	○	○
実施例15	1.06	0.989	○	△
実施例16	1.11	0.990	○	△
比較例5	1.08	0.994	○	×
比較例6	1.13	0.995	○	×

【0101】

表2、表3の結果より、経時的にも後端白抜け、地汚れの異常画像がなく細線やドット再現性に優れた高画品質が実現されるためには、 Dv/Dn が1.05～1.25であること、平均円形度が0.930～0.990であること、の両条件が同時に満たされる必要があることが明らかとなった。

【0102】

【発明の効果】

本発明によれば、現像剤を現像スリーブに汲み上げて、現像スリーブ上に磁気ブラシを形成し、潜像担持体に現像剤を摺擦させて潜像を可視像化する現像装置で、上記磁気ブラシが現像スリーブ長手方向に対し均一に穂立ちを起こして潜像担持体に接触する現像方法において、特に経時的に現像剤に高ストレスがかかる場合でも、トナー粒径分布を長期にわたって均一かつシャープに維持することができ、その結果、帶電性も安定化させ、後端白抜け等の異常画像がなく細線やドット再現性に優れた高画質な画像が長期にわたり維持することができる。

【0103】

また、かかる現像方法を用いた画像形成装置、カラー画像形成装置において、上記同様の効果を得るため、経時的なトナー劣化にともなったトナー飛散による装置機内、機外への汚染の防止、カラー混色による画像品質劣化の防止が実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 後端白抜けの例を示す図である。

【図2】 現像部を模式的に示した詳細図である。

【図3】 後端白抜けのメカニズムを説明するための図である。

【図4】 長手方向の磁気ブラシの様子を示す図である。

【図5】 後端白抜け現象においてニップを狭めた時のメカニズムを説明するための図である。

【図6】 現像ニップにおいて (a) 本発明における磁気ブラシ、(b) 従来の磁気ブラシ、の様子を示す図である。

【図7】 実施例に使用した現像装置の断面を示す詳細構成図である。

【図8】 磁極分布の構成図である。

【図9】 磁石ローラ差とトルクの関係を示す図である。

【図10】 本発明の現像方法を用いたカラー画像形成装置の断面図である

【符号の説明】

- 1 感光体ドラム
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像装置
- 5 転写装置
- 6 記録紙
- 7 クリーニング装置
- 8 除電装置

- 4 1 現像ローラ
- 4 3 現像スリーブ
- 4 4 磁石ローラ体
- 4 5 ドクタブレード

P 1 a, P 1 c 補助磁極

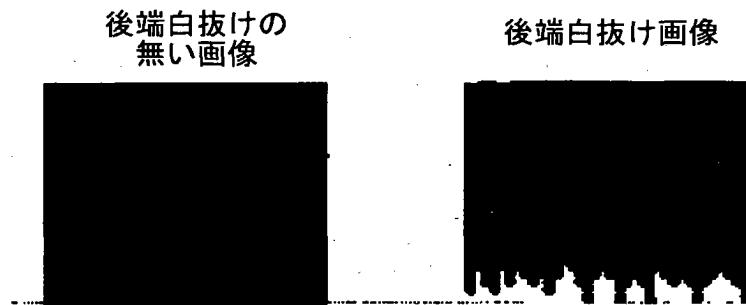
P 1 b 主磁極

特2002-269845

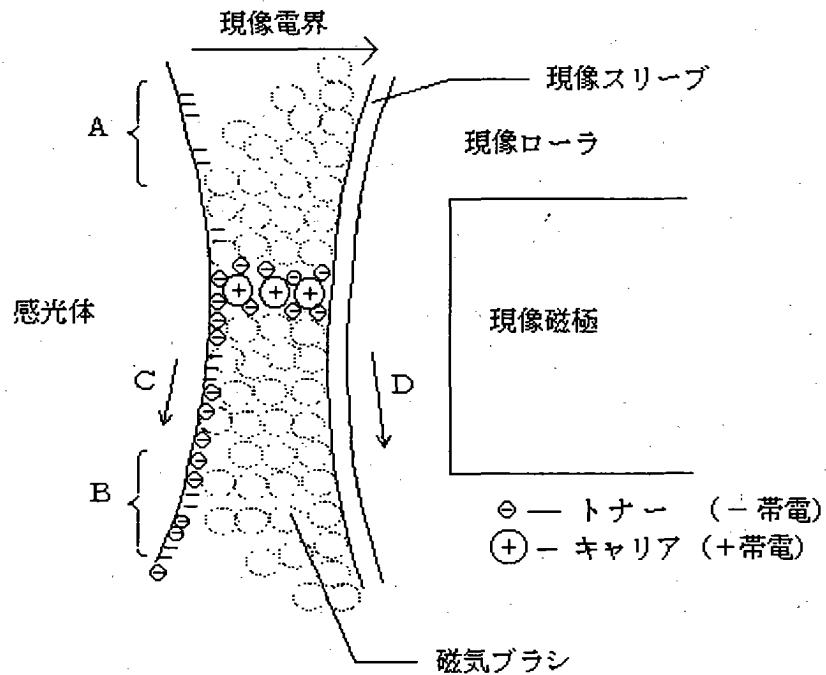
P2、P3、P4、P5、P6 磁極

【書類名】 図面

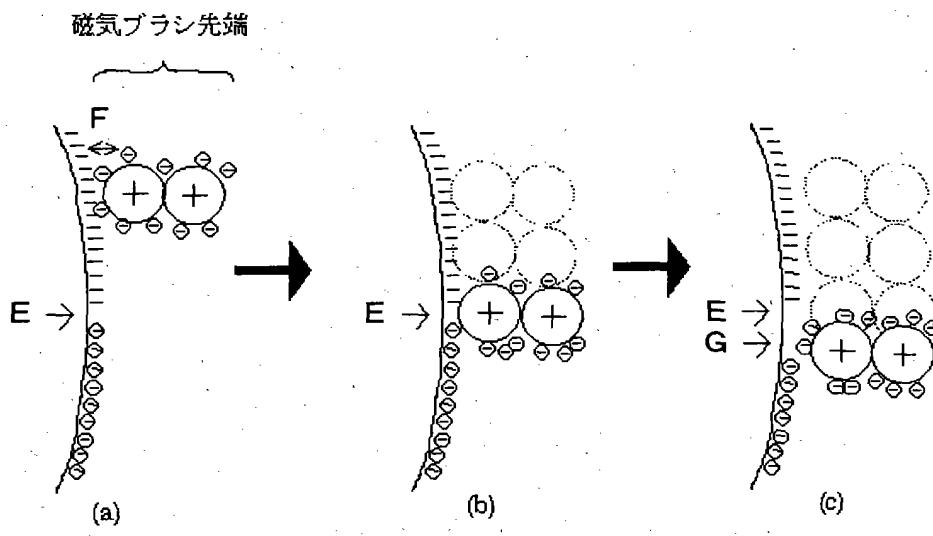
【図1】



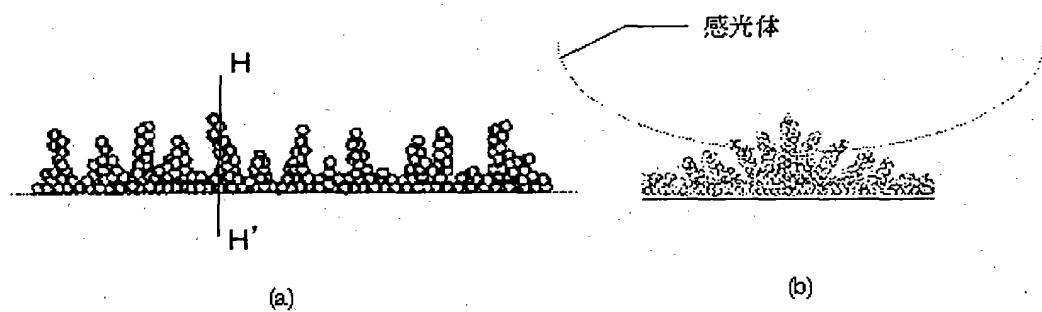
【図2】



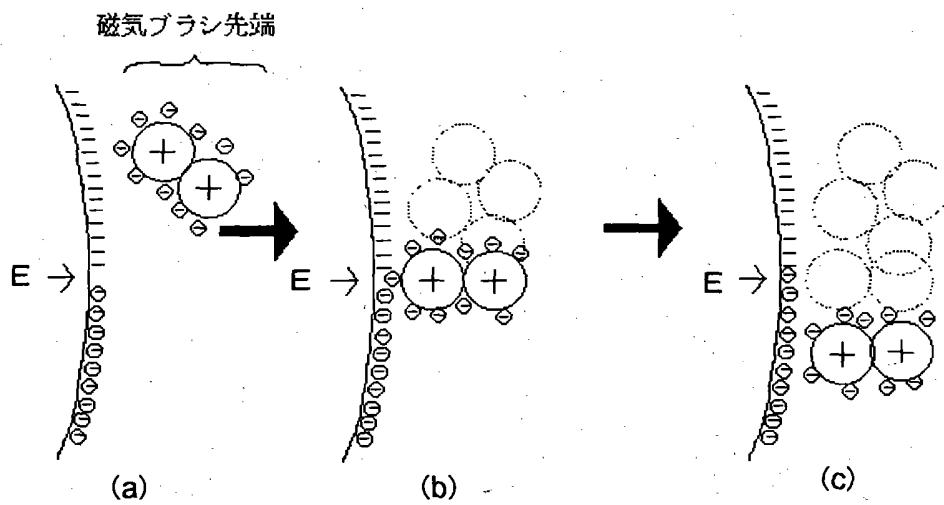
【図3】



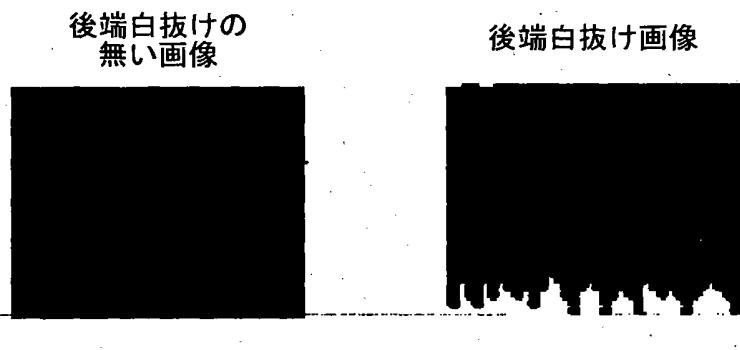
【図4】



【図5】



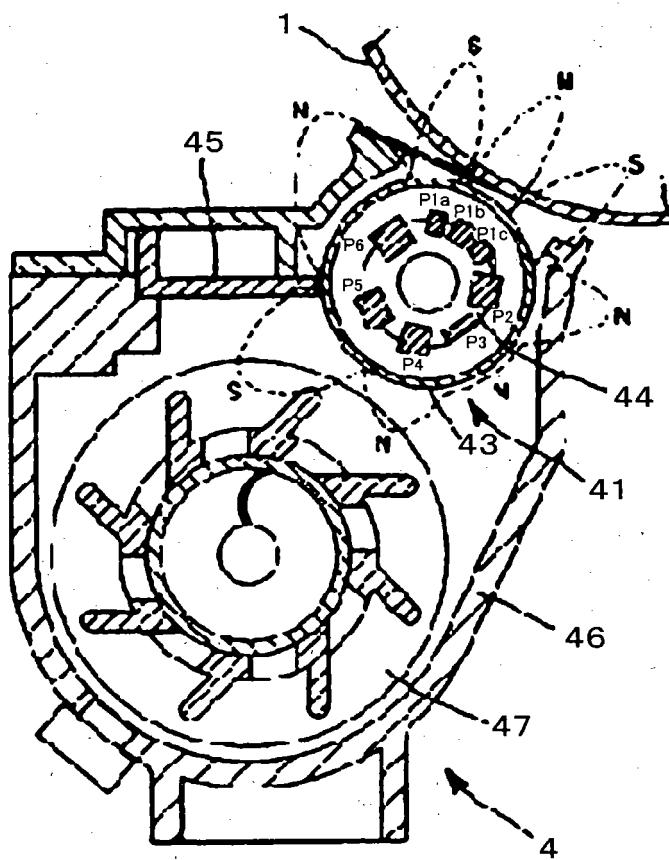
【図6】



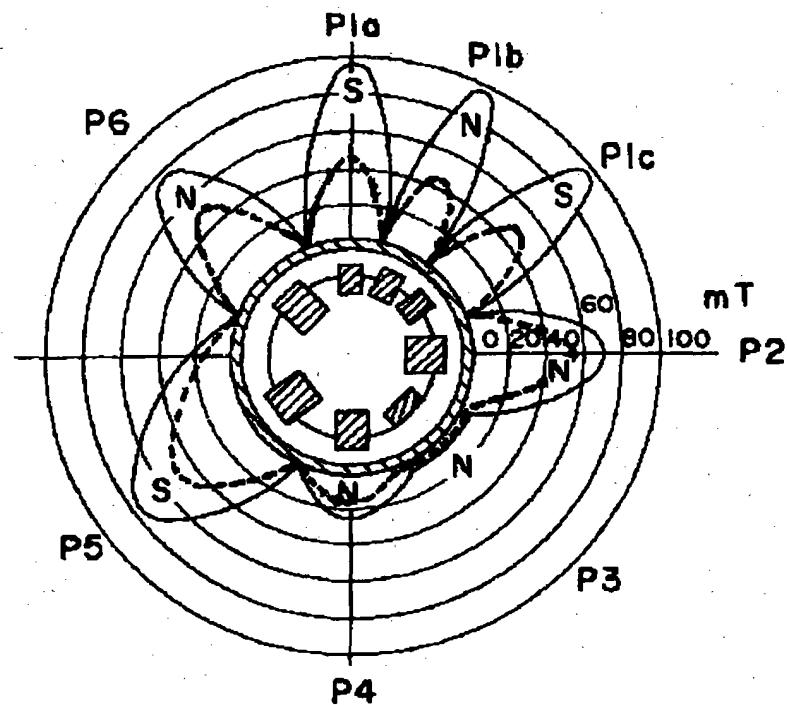
(a)

(b)

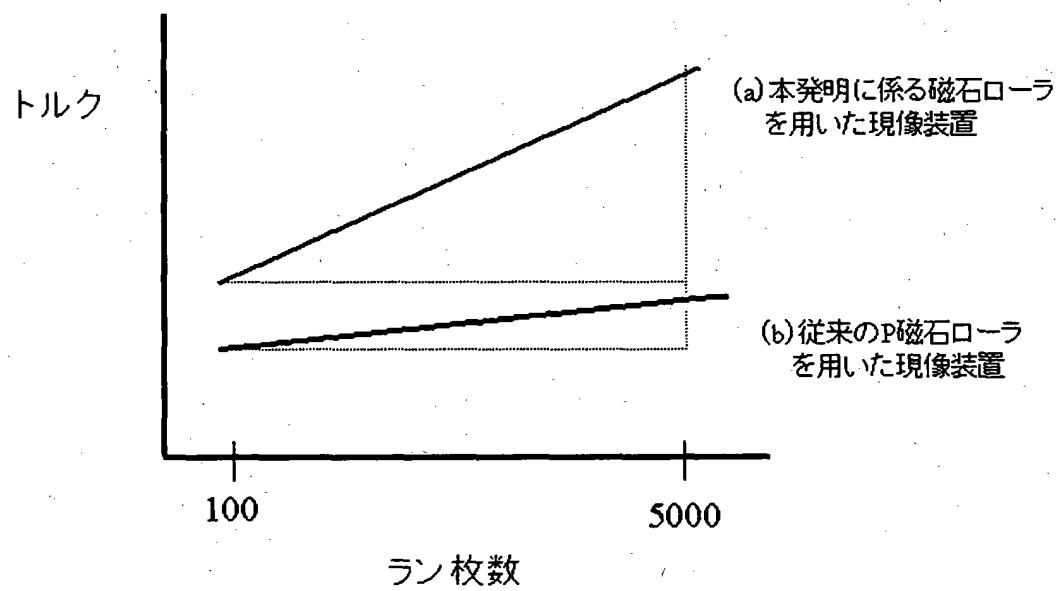
【図7】



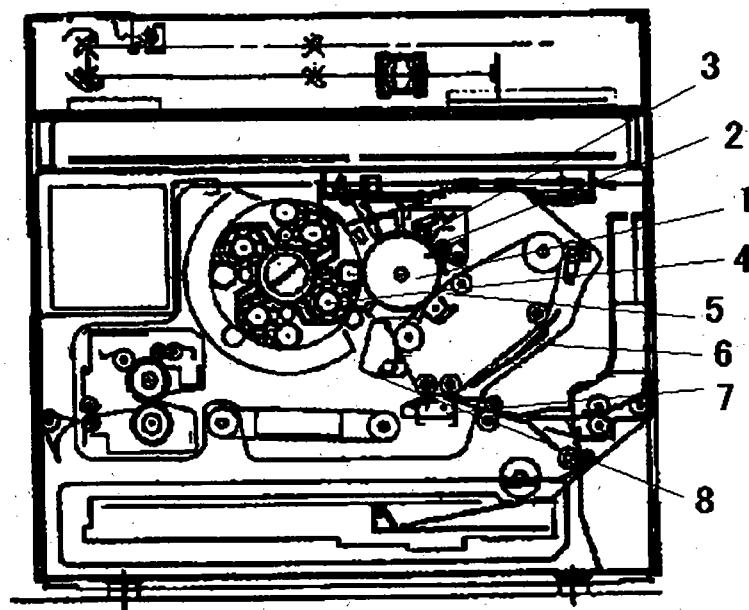
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 後端白抜け等の異常画像がなく、かつ、長期に亘って画像劣化のない現像方法を提供する。

【解決手段】 現像剤の磁気ブラシを形成して現像する現像方法であって、現像剤担持体が少なくとも磁気ブラシを形成するための主磁極を備え、該主磁極によって法線方向の減衰率が40%以上の磁束密度を形成するか又は半値幅が22°以下となる磁力分布を形成し、体積平均粒径 D_v 及び個数平均粒径 D_n の比 D_v/D_n が1.05~1.25であり、かつ、平均円形度が0.930~0.990であるトナーを現像剤に用いて、現像剤担持体上に磁気ブラシを形成することを特徴とする。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 2002年 5月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 株式会社リコー